

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**3,4-PROPİLENDİOKSİTİYOFEN TABANLI
ELEKTROKROMİK POLİMERLERİN SENTEZİ VE OPTOELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Esra TÜTÜNCÜ
DANIŞMAN: Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT

VAN-2019

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**3,4-PROPİLENDİOKSİTİYOFEN TABANLI
ELEKTROKROMİK POLİMERLERİN SENTEZİ VE OPTOELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Esra TÜTÜNCÜ

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT danışmanlığında, Esra TÛTÛNCÛ tarafından sunulan "3,4-Propilendioksitiyofen Tabanlı Elektrokromik Polimerlerin Sentezi ve Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 14/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Demet ASİL ALPTEKİN

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Pınar TALAY PINAR

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21./06/2019 tarih ve 2019/83-I sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza
Enstitü Müdürü
Doç. Dr. Suat SENSOY
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Esra TTNC

ÖZET

3,4-PROPİLENDİOKSİTİYOFEN TABANLI ELEKTROKROMİK POLİMERLERİN SENTEZİ VE OPTOELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

TÜTÜNCÜ, Esra
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT
Haziran 2019, 63 sayfa

Günümüzde iletken polimerler, inorganik emsallerine göre ileri teknolojik uygulamalarda daha fazla yer almaktadır ya da yer almaları planlanmaktadır. Buradaki temel etken bu malzemelerin hem iletkenliği hem de polimerlere ait bir takım üstün özellikleri aynı anda yapılarında barındırmalarıdır. Bu malzemelerin üstün özelliklerinden birisi de yalnızca monomerin yapısının tasarlanması ile polimerin özelliklerinin ayarlanabilmesidir. Monomer tasarımı yapılırken literatürde birçok farklı yöntem denenmiş, bunların içerisinde en tutarlı sonuçları veren ve dolayısıyla en çok kullanılan yöntem elektron Verici-elektron Alıcı-elektron Verici (V-A-V) yöntem olmuştur. Bu yöntem sayesinde, bant aralığını mümkün olduğunca düşürmek veya HOMO- LUMO seviyelerini uygulama amacına uygun olarak ayarlamak mümkündür.

Bu tez çalışmasında, daha önce literatürde yer almamış, V-A-V yöntemine göre tasarlanmış 9,10-bis(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno [3,4-b][1,4] dioksefin-6-il) antrasen (1) ve 2,6-bis(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno [3,4-b] [1,4] dioksefin-6-il)-4,4-dioktil-4H-silolo [3,2-b:4,5-b']ditiyofen (2) monomerleri sentezlenmiş; ¹H NMR, kütle veya ¹³C NMR spektroskopileri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Ardından 1 monomerinin 3,4-etilendioksitiyofen ile elektrokopolimerizasyonu, 2 monomerinin ise elektrohomopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elektrokromik polimerlerin elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Alkilendioksitiyofen, Antrasen, Ditiyenosilol, Elektrokromizm, Kopolimer.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF 3,4-PROPYLENEDIOXYTHIOPHENE BASED ELECTROCHROMIC POLYMERS AND INVESTIGATION OF THEIR OPTOELECTRONIC PROPERTIES

TUTUNCU, Esra
M. Sc.Thesis, Chemical Engineering
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Merve ICLİ OZKUT
June 2019, 63 pages

Nowadays conjugated polymers have priority over their inorganic analogues in advanced technological applications. The main reason for this, both conductivity and outstanding properties of the polymers appear in a single material. One of the outstanding properties of these materials is that, designing the monomer structure, allows polymer's properties to be adjusted. Many different strategies have been used to synthesize monomers, however, the most useful method is the Donor-Acceptor-Donor (D-A-D) method. With the help of this method, it is possible to lower the band gap or to adjust the HOMO and LUMO levels of the polymers.

In this thesis study, two novel monomers, 9,10-bis(3,3-didecyl-3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-6-yl)anthracene (1) and 2,6-bis(3,3-didecyl-3,4-dihydro-2H-thieno [3,4-b] [1,4]dioxepin-6-yl)-4,4-dioctyl-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']dithiophene (2), designed according to D-A-D method were synthesized and characterized by ¹H NMR, mass or ¹³C NMR spectroscopies. Then electrocopolymerization of monomer 1 with 3,4-ethylenedioxythiophene and electrohomopolymerization of 2 were carried out. Electrochemical and optical properties of the obtained electrochromic polymers were investigated.

Keywords: Alkylenedioxythiophene, Anthracene, Copolymer, Dithienosilole, Electrochromism.



ÖN SÖZ

Önceki çalışmalarımızda olduğu gibi tez çalışmamda da değerli bilgi birikimini, sevgisini benimle paylaşan karşılaştığım zorluklarda beni olumlu yönde motive eden, her durumda gösterdiği anlayışla, maddi/ manevi desteğiyle ve öğrendiğim herşey ile hayata farklı bakış açısıyla bakabilmeme vesile olan saygıdeğer danışman hocam Sayın Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT'a teşekkür ederim.

Güzel yüreğini, sevgisini sürekli hissettiğim, laboratuvar çalışmalarında destek olduğu kadar her anımda yanımda olan ve olmasını istediğim, beni yalnız bırakmayan ve sabırla bilgisini aktaran, her türlü sıkıntıma ortak olan, herşeyimi paylaştığım en değerlim Gürcan GÖKÇE'ye en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Desteklerini eksik etmeyen, her zaman arkamda olduklarını bildiğim ve bu yolculuğa çıkarken beni cesaretlendiren annem Fatma TÛTÛNCÛ'ye, babam Kadir TÛTÛNCÛ'ye, abim Temel TÛTÛNCÛ'ye, son olarak candan öte can, sırdaş, arkadaş bildiğim ablalarım Elif AYDIN ve Eda AYKUT'a şükranlarımı sunarım. Bu tezi anneme ve babama ithaf ediyorum...

Bu çalışmaya katkılarından dolayı YYÛ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (FBA-2018-7277 No'lu proje) teşekkür ederim.

2019

Esra TÛTÛNCÛ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
EKLER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Monomer, Polimer ve İletken Polimer Kavramı	3
2.1.1. Bant aralığı teorisi	5
2.2. İletken Polimer Sentezi ve Katkılandırılması.....	8
2.2.1. Elektrokimyasal polimerizasyon	9
2.2.2. Katkılandırma.....	10
2.3. İletken Polimerlerin Karakterizasyonu.....	13
2.3.1. Dönüşümlü voltametri.....	13
2.3.2. Spektrokimyasal analiz (SPEL).....	16
3. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	23
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
4.1. Materyaller	27
4.2. Deneysel Yöntemler	28
4.2.1. 3,3-Didesil-3,4-Propilendioksitiyofen'in sentezi ve stille kenetlenme tepkimesine hazırlanması	28
4.2.2. Stille kenetlenme tepkimesi ile 1 ve 2 monomerlerinin sentezi.....	31

5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
5.1. Antrasen Tabanlı Elektrokromik Polimerin Sentezi ve Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi	33
5.2. Ditiyenosilol Tabanlı Elektrokromik Polimerin Sentezi ve Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi	40
6. SONUÇ.....	47
KAYNAKLAR.....	49
EKLER	55
ÖZ GEÇMİŞ.....	63



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2. 1. Literatürde bulunan önemli iletken polimerlerin bant aralıkları	7
Çizelge 2. 2. Literatürdeki bazı polimerlerin farklı dopantlarla katkılandırıldıktan sonra ölçülen iletkenlik verileri.....	12
Çizelge 5. 1. P(1-ko-EDOT) ve analoglarının optoelektronik özellikleri.	37
Çizelge 5. 2. P(1-ko-EDOT)'un ITO elektrot üzerinde 0.1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat/ asetonitril içerisinde p-katkılandırma sırasında elde edilen CIE renk ölçüm parametreleri ve bu parametrelere göre gözlemlenen renkler	38
Çizelge 5. 3. P2'nin ITO elektrot üzerinde 0.1 M LiClO ₄ / asetonitril içerisinde p-katkılandırma sırasında elde edilen CIE renk ölçüm parametreleri ve bu parametrelere göre gözlemlenen renkler	41
Çizelge 5. 4. P2'nin ve bazı analoglarının spektroeletrokimyasal verileri	44

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1. 1. 1 ve 2 monomerlerinin kimyasal yapısı.	2
Şekil 2. 1. Şematik olarak polimerleştirmenin gösterimi	3
Şekil 2. 2. Literatürde bulunan bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları	4
Şekil 2. 3. İletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemeler için bant aralıklarının gösterimi	5
Şekil 2. 4. Literatürdeki bazı iletken polimerlerin kimyasal yapısı ve bant aralıkları	8
Şekil 2. 5. Tiyofenin yükseltgenme beraberinde serbest radikalik polimerizasyon mekanizması.	10
Şekil 2. 6. Poliasetilenin a) pozitif ve b) negatif katkılandırılmış kimyasal yapısı	11
Şekil 2. 7. % 25 oranında katkılandırılmış politiyofenin kimyasal yapısı (A-: Katkılandırıcı iyon (Dopant); örneğin).	12
Şekil 2. 8. Tipik bir Dönüşümlü Voltametri (CV) grafiği (E_{pa} : Anodik pik gerilimi, E_{pc} : Katodik pik gerilimi, i_{pa} : Anodik pik akım değeri ve i_{pc} : Katodik pik akım değeri). İç resim: Dönüşümlü voltametri sırasında tiyofenin kimyasal yapısındaki değişikliğin örnek gösterimi.	13
Şekil 2. 9. Herhangi bir iletken polimerin dönüşümlü voltametrisi ve bu dönüşümlü voltametriden hesaplanan ilk yükseltgenme, ilk indirgenme gerilimleri ve bant aralığı değeri.	16
Şekil 2. 10. Absorpsiyon spektrofotometresi ve potentiostat ortak çalışmasında kullanılan hücrenin büyütülmüş halinin şematik gösterimi: UV hücre, ITO elektrot (çalışma elektrodu), platin tel (karşıt elektrot) ve Ag tel (referans elektrot).	17
Şekil 2. 11. (a) Katkılandırmanın artması ile beraber herhangi bir iletken polimerin optik soğurma spektrumunun değişimi: (i) Nötral haldeki spektrum, (ii) polaron bantlarının oluşumunun gözlemlendiği spektrum (700-1000 nm arasında) ve (iii) bipolaron bantların oluşumunun gözlemlendiği spektrum (800-1000 nm arasında ve 1000 nm ötesinde). (b) Enerji bantlarının durumu: (i) Nötral halde, (ii) polaron oluşumu sırasında ve (iii) bipolaron oluşu sırasında.	19

Şekil	Sayfa
Şekil 2. 12. İletken bir polimerde; (a) optik soğurma spektrumundan bant aralığının hesaplanması, (b) soğurma ile beraber enerji bantlarında fotouyarılmanın gerçekleşmesi.....	21
Şekil 4. 1. 7 maddesinin sentezi.	29
Şekil 4. 2. 7'nin Stille Kenetlenme reaksiyonuna hazırlanması.	30
Şekil 4. 3. Monomer 1 ve 2'nin Stille Kenetlenme Tepkimesi ile sentezlenmesi.	32
Şekil 5. 1. 6.6×10^{-3} M 1 monomerinin 0.1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat/ diklorometan: asetonitril (h: h; 1: 1) ITO çalışma elektrotu üzerinde Ag tel referans elektrota karşı elektrokimyasal davranımı.	33
Şekil 5. 2. 6.6×10^{-3} M monomer 1 ile 42.2×10^{-3} M EDOT'un 0.1 M tetrabutülamonyum tetrafloroborat/ diklorometan: asetonitril (h: h; 1: 1) içinde ITO çalışma elektrodunda Ag tel elektroduna karşı P(1-ko-EDOT) oluşturmak üzere tekrarlanan dönüşümlü voltametri.	34
Şekil 5. 3. a) P(1-ko-EDOT)'un 20 mV^{-1} ile 120 mV^{-1} arasında (20 mVs^{-1} artışlarla değişen) farklı tarama hızlarında 0.1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat/ asetonitril içerisinde ITO çalışma elektrotu ve Ag tel elektroda karşı dönüşümlü voltogramı; (b) Anodik (i_{pa1} , i_{pa2} , i_{pa3} ve i_{pa4}) ve katodik (i_{pc1} , i_{pc2} , i_{pc3} ve i_{pc4}) pik akım değerlerinin tarama hızına karşı grafiği.	35
Şekil 5. 4. P(1-ko-EDOT)'un 0.1 M tetrabutülamonyum tetrafloroborat/ asetonitril içinde ITO elektrot ve Ag tel elektroda karşı uygulanan farklı gerilimlerde spektroeletrokimyasal davranışı.	36
Şekil 5. 5. P(1-ko-EDOT)'un, ITO elektrot üzerinde, 0.1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat/ asetonitril içerisinde -0.7 V ve 1.2 V gerilim aralığında 10 s anahtarlama periyodu ile 580 nm ve 1000 nm'de kinetik ölçümleri.	39
Şekil 5. 6. ITO elektrot yüzeyindeki P(1-ko-EDOT)'un 0.1 M tetrabutülamonyum tetrafloroborat/ asetonitril içerisinde normal atmosfer şartlarında Ag tel elektroda karşı 100 mVs^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltametriyle elektrokimyasal dayanımının incelenmesi.	39
Şekil 5. 7. 1.5×10^{-3} M monomer 2'nin P2 oluşturmak üzere 0.1 M LiClO ₄ / DCM: ACN (1: 1; v: v) elektrolit çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızında Ag tel elektroda karşı tekrarlayan dönüşümlü voltametri.	40

- Şekil 5. 8. (a) P2'nin ITO çalışma elektrodu üzerinde 20 mV^{-1} ile 120 mV^{-1} arasında (20 mVs^{-1} artışlarla değişen) farklı tarama hızlarında $0.1 \text{ M LiClO}_4/ \text{ACN}$ içerisinde Ag tel elektroda karşı dönüşümlü voltogramı, (b) Anodik (i_{pa}) ve katodik (i_{pc}) pik akım değerlerinin tarama hızına karşı grafiği.41
- Şekil 5. 9. ITO elektrotu üzerine kaplanmış olan P2'nin $0.1 \text{ M LiClO}_4/ \text{ACN}$ elektrolit çözeltisi içerisinde Ag tel elektroda karşı 0.0 V ile 0.85 V arasında spektroeletrokimyasal davranımı.42
- Şekil 5. 10. P2 polimerinin ITO elektrot üzerinde $0.1 \text{ M LiClO}_4/ \text{asetonitril}$ içerisinde Ag tel referans elektroda karşı potansiyostat ve UV-vis spektrofotometresiyle, 0.0 V ile 0.85 V arasında 10 s 'lik anahtarlama periyoduyla, gerçekleştirilen kinetik ölçümleri: (a) 536 nm , (b) 577 nm ve (c) 1000 nm dalga boyları için veriler.43
- Şekil 5. 11. ITO üzerine kaplanmış olan P2'nin normal atmosfer koşullarındaki elektrokimyasal kararlılık testi; Q_d : depolanan yük, i_{pa} : anodik pik akımı, i_{pc} : katodik pik akımı. İç resim: Kararlılık testine başlamadan önce ve her 100 anahtarlama sonra P2'nin $0.1 \text{ M LiClO}_4/ \text{ACN}$ içerisinde 80 mV s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltametri (her bir anahtarlama -0.1 V ve 0.85 V arasında yapılmış ve P2 bu gerilimlere 5 s boyunca maruz bırakılmıştır).45
- Şekil 5. 12. P2'nin tetrahidrofuran içindeki soğurma (siyah) ve emisyon (kırmızı) spektrumları. İçindekiler: Toluene içerisinde çözülmüş haldeki P2 polimerinin renkleri; gün ışığı altında (solda) ve UV ışığı altında 365 nm 'de (sağda).46



EKLER DİZİNİ

Ek	Sayfa
Ek 1. 4'ün d-CHCl ₃ içerisinde ¹ H-NMR spektrumu.	55
Ek 2. 4'ün d-CHCl ₃ içerisinde ¹³ C-NMR spektrumu.	55
Ek 3. 4'ün FTIR spektrumu.	56
Ek 4. 5'in d-CHCl ₃ içerisinde ¹ H-NMR spektrumu.	56
Ek 5. 5'in d-CHCl ₃ içerisinde ¹³ C-NMR spektrumu.	57
Ek 6. 5'in FTIR spektrumu.	57
Ek 7. 7'nin d-CHCl ₃ içerisinde ¹ H-NMR spektrumu.	58
Ek 8. 7'nin d-CHCl ₃ içerisinde ¹³ C-NMR spektrumu.	58
Ek 9. 7'nin FTIR spektrumu.	59
Ek 10. 1'in d-CHCl ₃ içerisinde ¹ H-NMR spektrumu.	59
Ek 11. 1'in d-CHCl ₃ içerisinde ¹³ C-NMR spektrumu.	60
Ek 12. 1'in yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi.	60
Ek 13. 2'nin d-CHCl ₃ içerisinde ¹ H-NMR spektrumu.	61
Ek 14. 2 monomerinin LC-MS analizi.	62



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

E_g	Bant Aralığı
E_{pa}	Anodik Pik Gerilimi
E_{pc}	Katodik Pik Gerilimi
F_c	Ferrosen
I_{pa}	Anodik Pik Akımı
I_{pc}	Katodik Pik Akımı
THF	Tetrahidrofuran
λ_{max}	Soğurma Spektrumundaki Sinyalin Maksimum Dalga Boyu

Kısaltmalar

Açıklama

A	Elektron Alıcı Grup
ACN	Asetonitril
CV	Dönüşümlü Voltametri
d-CHCl₃	Dötero Kloroform
DCM	Diklorometan
DTSS	Ditiyenosiloller
EDOT	3,4-Etilendioksitiyofen
E_g^{elec}	Elektrokimyasal Yöntemle Hesaplanan Bant Aralığı
E_g^{opt}	Optik Yöntemle Hesaplanan Bant Aralığı
$E_{onset-ox}$	Yükseltgenmenin Başladığı Gerilim Değeri
$E_{onset-red}$	İndirgenmenin Başladığı Gerilim Değeri

Kısaltmalar**Açıklama**

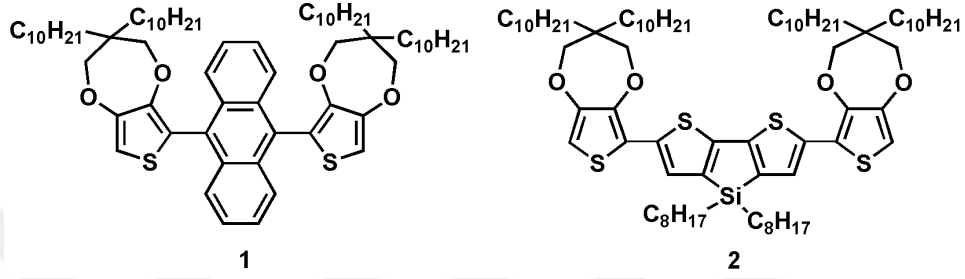
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbital
ITO	İndiyum Kalay Oksit
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbital
P(1-ko-EDOT)	poli(9,10-di(3,3-didesil-3,4-propilendioksitiyofen-2-il) antrasen-ko-3,4- propilendioksitiyofen)
ProDOS-C10	3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-selenofen[3,4-b][1,4]dioksefin
ProDOT	3,4-Propilendioksitiyofen
ProDOT-C10	3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno [3,4-b] [1,4] dioksefin
PTSA	para-toluensülfonik asit
V	Elektron Verici Grup
V-A-V	Elektron Verici -Elektron Alıcı -Elektron Verici

1. GİRİŞ

İnsanoğlu var oluşundan bu yana hayatını idame ettirebilmek için temel ihtiyaçlara gereksinim duyar. Bu ihtiyaçlarına doğadan karşılık bulan insanoğlunun kendi zekasını da eklemesi ile tarihten bu güne kadar süregelen üretimsel bir gelişim söz konusudur. İlk çağlarda tekerleğin bulunuşuyla başlayan yenilikçi serüven oldukça uzun bir gelişim sürecini içermekte ve artık genel üretimsel yaklaşımın temel ihtiyaçların karşılanmasının ötesinde yaşam kalitesini artırma üzerine bir bakış açısına evirildiği görölmektedir. Günümüzde, özellikle malzeme bilimi söz konusu amaca yönelik işlevsel malzeme tasarımları ile oldukça önem arz eden genç ve gelişmekte olan bir bilim dalıdır. Polimerler bu bilim dalı içerisinde bir takım üstün özelliklerinden (korozyona karşı dayanıklılık, kararlılık, kolay işlenebilirlik, mekanik dayanıklılık, hafiflik gibi) dolayı oldukça önemli yere sahiptirler (Gökçe ve ark., 2017b).

Polimerlerin kullanımı öncelikle doğal polimerden kauçuk ağacı özü (lateks) ile başlayıp, doğal polimerlere katkı maddeleri eklenmesiyle devam etmiştir. Daha sonraki araştırmalarla farklı yapıda yapay polimerler (poli(etilen teraftalat), polistiren, polipropilen, poli(tetrafloroetilen) gibi) keşfedilmiş ve günlük hayatta da yerlerini almışlardır. 1970'li yılların ortasına gelindiğinde ise polimerlerin iletkenlik gösterebileceği fikri Hideki Shirakawa ve arkadaşlarının poliasetilen (Shirakawa ve ark., 1977; 1978) filmi üzerinde yaptığı çalışmalar ile bulunmuş, iletken polimer kavramı ortaya çıkmış ve bu çalışma Shirakawa'ya 2000 yılında Nobel kimya ödölünü kazandırmıştır. İletken veya diğer adıyla konjuge polimerlerin günümüzde malzeme bilimi açısından önemi ise hem polimerlere ait yukarıda sunulan üstün özellikleri yapılarında barındırmaları hem de inorganik muadilleri ile yarışabilecek optoelektronik özelliklere sahip olmalarıdır. Bu sebeple bu malzemeler günümüzde bilim insanları tarafından sıklıkla çalışılmaktadır. Bu malzemelerin farklı teknolojik uygulamalarda (enerjinin daha verimli kullanıldığı ışık saçan diyotlar, alternatif enerji kaynağı sağlayan ve yüksek verimle çalışan güneş pilleri, daha hafif, daha ince, daha esnek, daha uzun ömürlü, açık hava koşullarına daha dayanıklı ekran teknolojileri ve kamuflaj materyali gibi) kullanımı veya kullanımının amaçlanması söz konusudur (Kavak ve ark., 2015).

Bu çalışmada, konjuge polimer sentezlemek amacıyla 3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksefin ve antrasen veya ditiyenosilol tabanlı yeni iki monomerin (sırasıyla 1 ve 2) sentezi yapılmıştır (Bkz. Şekil 1.1). Ardından 1 monomeri elektrokimyasal yöntemle 3,4-etilendioksitiyofen ile kopolimerleştirilirken, 2 monomeri elektrokimyasal yöntemle homopolimerleştirilmiştir. Elde edilen polimerlerin elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

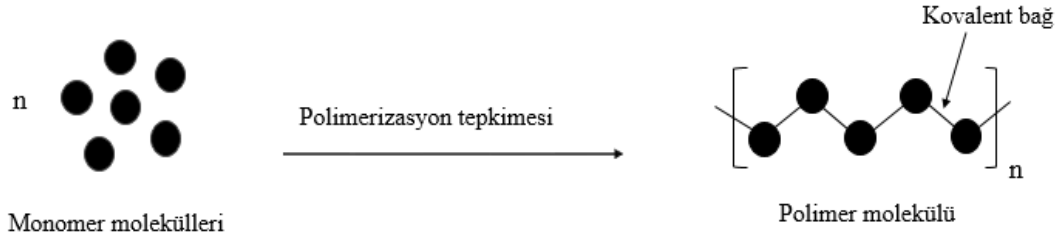


Şekil 1. 1 ve 2 monomerlerinin kimyasal yapısı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Monomer, Polimer ve İletken Polimer Kavramı

Monomer kelimesi Yunanca'da bir anlamına gelen "mono" ve parça anlamına gelen "meros" kavramlarından oluşmuştur; bu yapı polimeri oluşturan en küçük yapı taşıdır. "n" sayıda monomer biriminin birbirleri ile kovalent bağ ile bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı yapılara ise polimer denir (Bkz. Şekil 2.1). Polimer zincirinde herbir küçük yapıya 'mer' (tekrarlanan birim) denir. Eğer iki mer bir araya gelmişse yapı dimer, üç mer bir araya gelmişse trimer, ardından tetramer, pentamer vs. devam eder ancak genel olarak ondan fazla 'mer' içeren yapı artık polimer olarak tanımlanır. Aynı tip monomerlerin birleştirilip oluşturdukları yapıya homopolimer, en az iki farklı tip monomerin biraraya gelip oluşturduğu yapıya ise kopolimer adı verilir (Saçak, 2002).

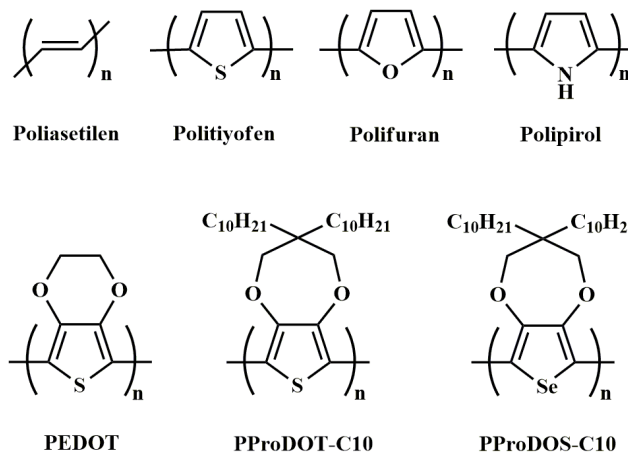


Şekil 2. 1. Şematik olarak polimerleşirmenin gösterimi (Saçak, 2002).

Polimerler diğer küçük molekül ağırlıklı bileşiklerden farklı olarak çok yüksek molekül ağırlıklıdır ve farklı zincir boyları içerdikleri için molekül ağırlıkları küçük moleküller gibi tek bir değere sahip değildir; bu sebeple molekül ağırlıkları bir sayı aralığı olarak verilir. Bu yüksek molekül ağırlığına sahip olma durumu, bu yapıların küçük molekül ağırlıklı yapılara göre farklı bir takım fiziksel ve kimyasal özellikler göstermelerine sebep olmuştur. Örneğin;

- küçük molekül ağırlıklı moleküller, kendilerinininkiyle polariteleri benzer çözücülerde çözünürken, yüksek molekül ağırlıklı polimerler çözünme için gerekli fonksiyonel gruplar yapılarına eklenmedikçe çözücülerde çözünmezler,
- yapılarında içerdikleri amorf ve kristal bölgeler sayesinde farklı sıcaklıklarda farklı mekanik dayanımlar gösterebilirler,
- camsı geçiş ve varsa erime sıcaklıkları üzerinde eriyik hale getirilerek şekillendirilebilir ve kullanıldıktan sonra geri dönüştürülebilirler,
- kimyasal olarak daha az reaktifdirler; bu sebeple korozyona, kimyasala, açık hava koşullarına (nem, oksijen, kirlilikler) karşı daha dayanıklıdır.

Yukarıda sayılan bu özelliklere ilave olarak polimerler, küçük moleküllerden farklı olarak, farklı (opto)elektronik özellikler de gösterebilirler. Bu polimerler iletken polimerler olarak adlandırılırlar. İletken polimerlerde iletkenliğin sağlanabilmesi için elektronların polimer zinciri boyunca delokalize olması gereklidir, bu durum polimer ana zinciri üzerinde sigma bağlarının yanında konjüge pi bağlarının olmasını veya eşlenmemiş elektronlar içeren atomlar üzerinden bu delokalizasyonun sürdürülmesini gerektirir. Literatürdeki bazı iletken polimerlerin kimyasal yapısı gösterilmiştir (Bkz. Şekil 2.2).



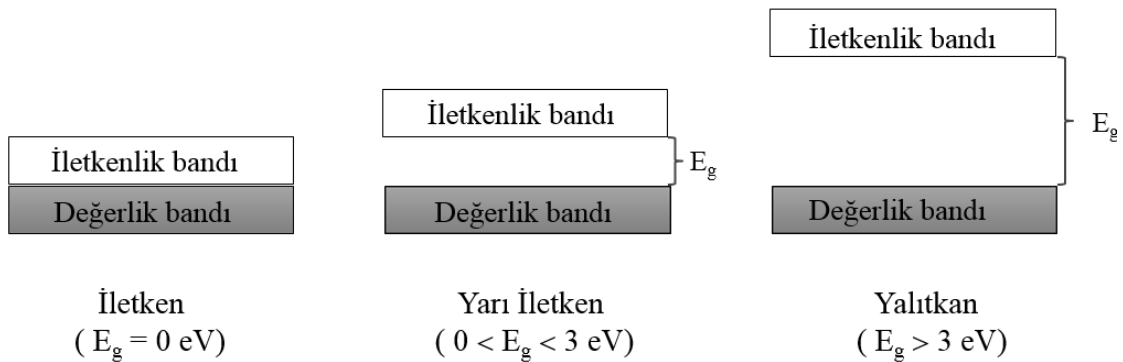
Şekil 2. 2. Literatürde bulunan bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

2.1.1. Bant aralığı teorisi

İletken polimerleri iletkenlik değerlerine göre sınıflandırmak için bant aralığı teorisi kullanılır.

Herhangi bir malzemede elektronlar belli enerji seviyelerine konumlanmış durumdadırlar; bu enerji seviyeleri atomlarda orbitaller, moleküllerde ise molekül orbitalleri olarak adlandırılırlar. Polimer yapıları daha önceden de belirtildiği gibi çok büyük yapılar oldukları için, molekül orbitalleri üst üste örtüşerek bantlar oluşturmuştur: Bağ yapan orbitaller (“bonding orbitals”) ve bağ yapmayan orbitaller (“non-bonding orbitals”) yani dolu orbitaller değerlik bandını (diğer adı ile Valens bandını) oluştururken, karşıt bağ orbitalleri (“anti-bonding orbitals”) yani boş orbitaller ise iletkenlik bandını oluştururlar. Temel olarak değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki farka bant aralığı (E_g) denir. Moleküler boyutta iletkenlik, değerlik bandından iletkenlik bandına elektron transferi olarak tanımlanır.

Bant aralığı teorisine göre malzemeler üç ana sınıfa ayrılırlar. Bunlar yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenlerdir (Bkz. Şekil 2.3). Bir malzeme eğer iletkense bant aralığı 0 eV’dir yani değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji farkı bulunmaz, bantlar çakışmıştır. Yarı iletkenlerde ise bant aralığı 3 eV’den küçük olmalıdır. İletken polimerler bu sınıftadır, dışarıdan uygulanan bir uyarı (foton, elektriksel gerilim, termal enerji, basınç gibi) ile elektron transferi gerçekleşir. Eğer malzeme yalıtkan ise 3 eV’den daha büyük bant aralığı vardır yani iletkenlik hiçbir şekilde sağlanamaz.



Şekil 2. 3. İletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemeler için bant aralıklarının gösterimi (İçli Özkut, 2011).

Bu bantlarda eş enerjili molekül orbitalleri olduğu gibi genelde birbirlerinden farklı enerji seviyesine sahip orbitaller söz konusudur. Özellikle iki enerji seviyesi özel olarak isimlendirilmiştir: En yüksek enerjili dolu orbital HOMO (“Highest Occupied Molecular Orbital”) ve en düşük enerjili boş orbital ise LUMO (“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”). Bir iletken polimere herhangi bir dış indirgeyiciden elektron aktarılacaksa bu iletkenlik bandındaki LUMO enerji seviyesine olur; tam tersi iletken polimer veya yarı iletken eğer bir dış yükseltgeyiciye elektron verecekse bu elektronu HOMO enerji seviyesinden verir. Bant aralığı ise HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki farktır. Polimerlerin yükseltgenme ve indirgenme özelliklerinden faydalanılarak bant aralıkları hesaplanabilir; bu hesaplama ilerleyen bölümlerde (Bölüm 2.3.1. Dönüşümlü Voltametri) sunulacaktır.

Bu söz konusu elektronik enerji düzeyleri, malzeme yapısı tasarlanarak ayarlanabilir. Polimerlerde bu enerji düzeylerinin seviyesini etkileyen faktörleri ise şu şekilde sıralayabiliriz:

- i. Aralarında tek bağ bulunan aromatik halkalardan oluşan konjüge polimerlerin, bu tek bağ sebebiyle moleküler düzlemsel yapıdan uzaklaşmaları bant aralığını arttırır.
- ii. Monomer içerisinde yer alan farklı grupların elektron alma ve elektron verme kabiliyetleri HOMO, LUMO enerji seviyelerini ve polimerlerin bant aralıklarını (E_g) önemli ölçüde etkiler.
- iii. Konjüge ana zincirler arasındaki zincirler arası etkileşimler, katı haldeki konjüge polimerlerin bant aralığını azaltır (Li ve Hou, 2008).

Yukarıda belirtilen durumlar da göz önünde bulundurularak, günümüzde bilim insanları tarafından bant aralığının ayarlanması üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Buradaki amaçlardan birisi sıfır bant aralıklı polimeri (yani metal ve polimer özelliklerini aynı anda yapısında taşıyan malzeme) (Gökçe ve ark., 2017a; Us ve İçli Özkut, 2016) sentezlemek iken, diğer taraftan uygulama alanına yönelik malzemenin enerji seviyelerini tasarlamaktır. Örneğin, güneş pilinde elektron verici (donör) olarak kullanılacak bir polimerin HOMO seviyesinin, elektron alıcı (akseptör) olarak kullanılacak malzemenin LUMO seviyesi ile uyum göstermesi, diğer bir tabirle aralarındaki enerji farkının belirli bir değerde olması gereklidir (Çelikkalek ve ark.,

2012). Bu noktada bant aralığı ve enerji seviyelerinin ayarlanması iletken polimerler için oldukça önem arz etmektedir. Çizelge 2.1’de literatürdeki bazı iletken polimerlerin bant aralıkları görülmektedir. Çizelgedeki polimerler genel olarak basit yapıda ve iletken polimer kimyasının temelini oluşturan polimerlerdir. Günümüzde ise bu temel gruplardan ilham alınarak farklı fonksiyonel gruplar eklenerek veya farklı tasarımlar yapılarak (hibrit monomerler ve hibrit polimerler sentezlenerek) yeni iletken polimerler geliştirilmiştir. Örneğin, elektron Verici-elektron Alıcı-elektron Verici (V-A-V) (“Donor-Acceptor-Donor”, D-A-D) yaklaşım kullanılarak (Havinga ve ark., 1992) veya konjügasyon miktarı artırılarak (Us ve İçli Özkut, 2016) bant aralığı daraltılabilir, kuvvetli elektron sunucu gruplar kullanılarak HOMO değeri yükseltilebilir (Çelikkbilek ve ark., 2012). Şekil 2.4’te keşfedilen ilk iletken polimer olan asetilenden, günümüze kadar polimerlerin yapısının modifiye edilmesi ve buna bağlı olarak bant aralığının ayarlanmasına dair bir örnek sunulmuştur.

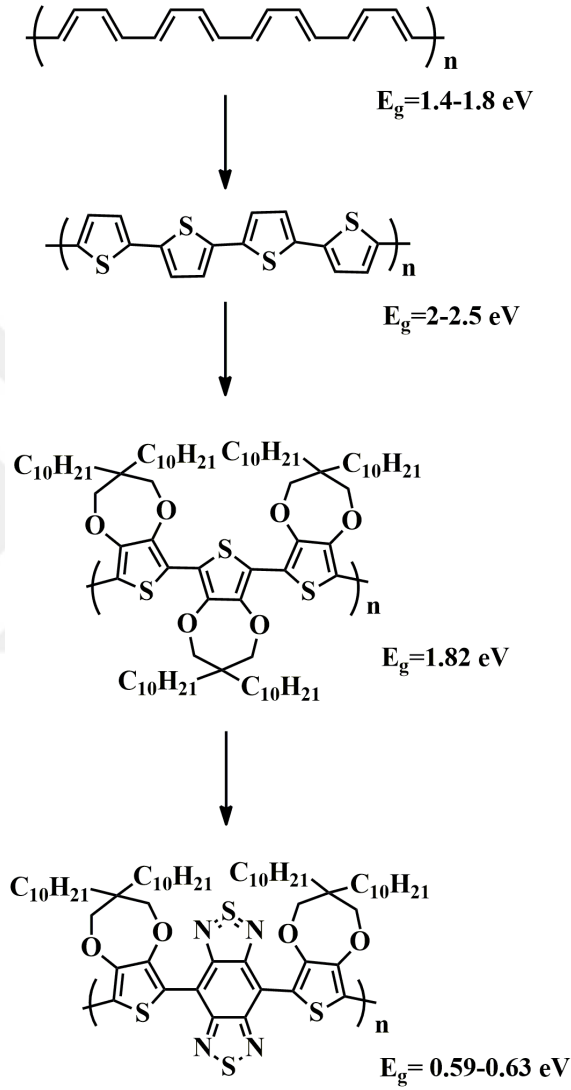
Çizelge 2. 1. Literatürde bulunan önemli iletken polimerlerin bant aralıkları (Malhotra, 2002)

Polimer	E_g^{opt} (eV)
Trans-poliasetilen	1.4
Cis-poliasetilen	2.0
Polipirol	2.5
Politiyofen	2.0
Poli(<i>p</i> -fenilen)	3.0
Poli(<i>p</i> -fenilenvinilen)	2.4
Polianilin	1.6

2.2. İletken Polimer Sentezi ve Katkılandırılması

İletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle sentezlenebilirler. İletken polimerler kimyasal olarak; uygun sıcaklık ve basınç altında, monomerlerin uygun çözücüler ile çözdürülmesi ile gerekli katalizörler kullanarak veya uygun yükseltgeyicilerle sentezlenebilirler (Yılmaz, 2010). Fakat bu yöntem polimerin yükseltgenme mertebesinin kontrol edilememesi ve saflaştırma zorluğu bulunması sebebiyle küçük ölçekte üretimlerde (bilimsel inceleme ve Ar-GE amaçlı) tercih edilmemektedir. Ancak bu sentez yönteminin avantajı büyük madde miktarları ile

sentezi olanaklı kılmasıdır, bu sebeple bu yöntem elektrokimyasal yöntemle göre endüstriyel üretime daha uygundur (Esencan Türkaslan, 2006; Bereket ve ark., 2005). Bu çalışma kapsamında sentezlenen polimerler elektrokimyasal yöntemle sentezlendiği için, elektrokimyasal yöntemin ayrıntıları sunulmuştur.



Şekil 2. 4. Literatürdeki bazı iletken polimerlerin kimyasal yapısı ve bant aralıkları (Gökçe, 2018; Us ve İçli Özkut, 2016).

2.2.1. Elektrokimyasal polimerizasyon

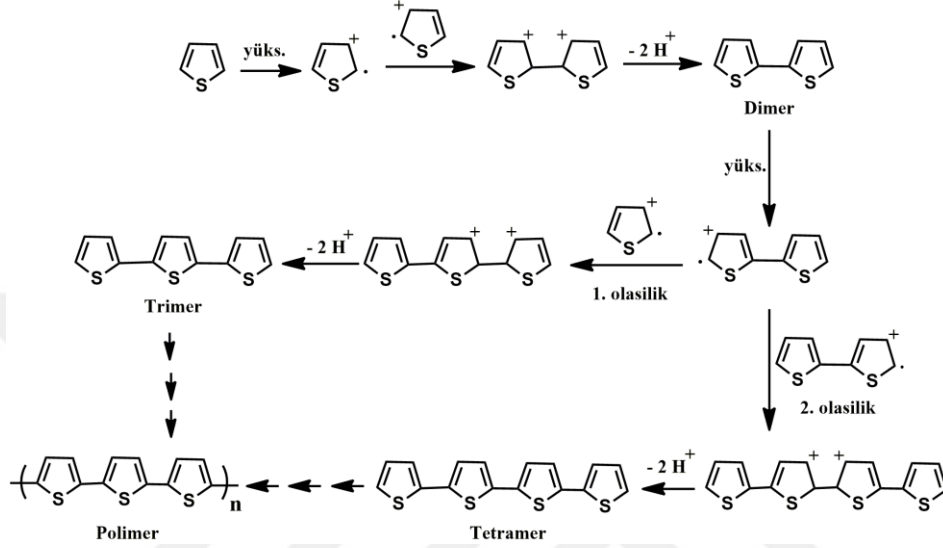
Konjüge polimerlerin sentezinde, elektrokimyasal polimerizasyon serbest radikalik mekanizma üzerinden ilerler. Genellikle polimerizasyon yükseltgenme ile başlar, zira bu tip maddeler indirgenmiş hallerinde kararlı değildirler. Yükseltgenme ile monomer yapısından bir elektron ayrılır; bu sırada açılan π -bağından kalan tek elektron sebebiyle serbest radikalik polimerizasyon başlar. Şekil 2.5'te bu genel mekanizmayı açıklamak için politiyofenin serbest radikalik polimerizasyonla sentez mekanizması gösterilmiştir.

Elektrokimyasal polimerizasyonda önemli olan parametrelerden birisi de çözücüdür; çözücünün monomeri çok iyi çözmesi, diğer taraftan elektrot yüzeyinde polimerin birikiminin sağlanabilmesi için ise polimeri çözmemesi gerekir. Çözücü seçilirken dielektrik sabiti yüksek çözücüler seçilir, ancak bu tek başına yeterli değildir. Çünkü monomer ve çözücünün polaritelerinin benzerliği de çözücü seçimi açısından önemlidir. Genellikle bir monomer sentezlendikten sonra deneme yanılma yoluyla monomer için uygun çözücü veya çözücü karışımları seçilir. Ayrıca çözücünün monomerin yükseltgenip indirgenmediği aralıkta elektrokimyasal olarak aktif olmaması gerekir.

Ek olarak, polimerizasyon sırasında ortamda destek elektrolit bulunur. Destek elektrolitler, iyonik tuzlardır; elektrolitik iletkenliği artırmak, katkılandırma sağlamak ve kütle transferi sırasında monomerin göç yolu ile elektroda transferini engellemek amacı ile kullanılırlar. Yaygın olarak kullanılan destek elektrolitlere lityum perklorat, tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat, tetrabutylamonyum tetrafloroborat örnek verilebilir.

Polimerizasyon sırasında ikili (çalışma ve referans elektrot) ya da üçlü (çalışma, referans ve karşıt elektrot) elektrot sistemleri kullanılır. İkili sistemden farklı olarak üçlü elektrot sisteminin bir avantajı akım ölçülürken gerilimin de ayarlanabilir olmasıdır. Bu sistemde elektrotlar çalışmanın amacına göre seçilmelidir. Örneğin, korozyon çalışmaları için çelik çalışma elektrodu kullanılırken, renk ölçümü ve geçirgenlik ölçümü çalışmaları yapılırken geçirgen elektrot (İndiyum kalay oksit kaplı kuvars elektrot: ITO) kullanılır. Polimerizasyon sırasında, polimer çalışma elektrodu üzerinde

birikirken, cihaz tarafından referans elektrot temel alınarak polimerizasyon için gerekli gerilim değeri ayarlanabilir ve karşıt elektrotla çalışma elektrodu arasındaki akım değeri ölçülebilir. Sentez çoklu dönüşümlü voltametri, sabit gerilim veya sabit akım elektrolizi ile yapılabilir.



Şekil 2. 5. Tiyofenin yükseltgenme beraberinde serbest radikalik polimerizasyonu mekanizması.

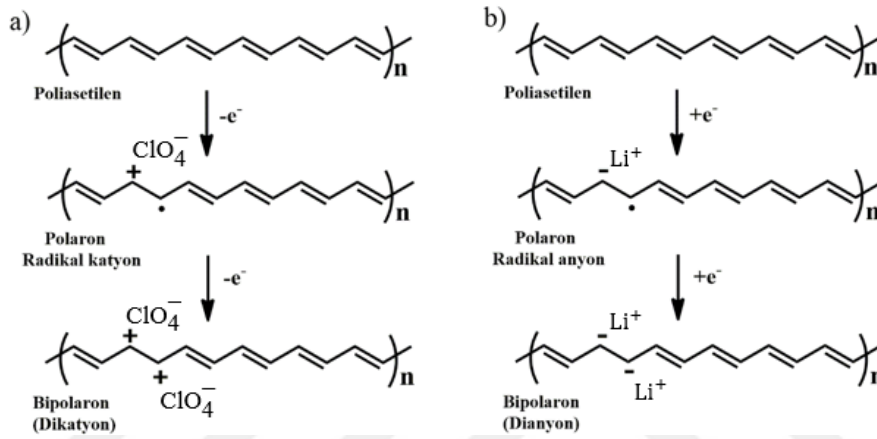
Elektrokimyasal sentezde kütle transferi üç yolla gerçekleşir. Bunlar; göç, konveksiyon ve difüzyondur. Göç elektrokimyasal analizde gerilim farkıyla, konveksiyon karıştırma ile sağlanabilir, difüzyon ise konsantrasyon farkından oluşur. Elektrokimyasal sentezde genellikle kütle transferinin yalnızca difüzyon kontrollü gerçekleşmesi istenir; konveksiyon sistem karıştırılmayarak, göç ise destek elektrolit kullanılarak engellenir (İçli Özkut, 2011; Gökçe, 2018).

2.2.2. Katkılandırma

Çizelde 2.1'de sunulan bant aralıkları polimerlerin nötral haldeki bant aralıklarıdır. Polimerler indirgenerek veya yükseltgenerek katkılandırılabilirler; eğer katkılandırma polimeri yükseltgeyerek yapıyorsa p-katkılandırma, indirgeyerek yapıyorsa n-katkılandırma olarak adlandırılır (Bkz. Şekil 2.6). Bu katkılandırma işlemi

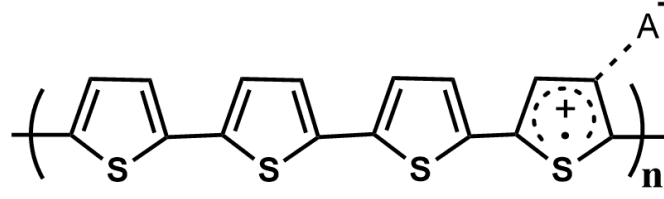
sırasında molekül orbitalleri yeniden düzenlenerek bant aralığı daralır ve iletkenlik artar. Enerji bantlarındaki bu değişim ileriki bölümlerde (Bölüm 2.3.2. Spektroelektrokimyasal Analiz/ Şekil 2.12) ayrıntıları ile sunulmuştur.

Katkılandırılan polimerler bir katkılandırıcı (dopant) iyonla beraber bulunur. Örneğin, elektrokimyasal bir polimerizasyonda LiClO_4 destek elektrolit olarak kullanılıyorsa; n- katkılandırma sırasında Li^+ iyonu, p- katkılandırma sırasında ise ClO_4^- iyonu dopant olarak görev yapar.



Şekil 2. 6. Poliasetilenin a) pozitif ve b) negatif katkılandırılmış kimyasal yapısı (Dai, 2004).

Şekil 2.7'de % 25 katkılandırılmış (doplanmış) politiyofene ait yinelenen yapı gösterilmiştir. Tabi ki bu gösterim şematik bir ifadedir, bu polimer zinciri boyunca her dört birimde bir katkılandırma olduğu anlamına gelmez, katkılandırma toplamda % 25 oranında olsa da, bazı bölgelerde dört birimde birden daha sık katkılandırma varken, bazı bölgelerde dört birimde birden daha fazla aralıklarla katkılandırma olabilir. Örneğin yüz yinelenen birim içeren bir iletken polimerde % 25 katkılandırma varsa, her 25 birim yüklü haldedir ancak dağılım homojenlik göstermeyebilir (Chandrasekhar, 1999a).



Şekil 2. 7. % 25 oranında katkılandırılmış politiyofenin kimyasal yapısı (A-: Katkılandırıcı iyon (Dopant))

Aynı polimer için farklı katkılandırıcı kullanıldığında malzemenin iletkenliği önemli ölçüde değişebilir. Bundaki temel etken katkılandırıcının boyutu (polimer zincirlerinin birbirleri ile etkileşimini etkilemesi açısından) ve bu boyuta bağlı olarak polimerdeki yük ile katkılandırıcı iyondaki yükün etkileşiminin değişimi (bu etkileşime bağlı olarak polimer zinciri boyunca elektron transferi etkilenecektir) olabilir. Çizelge 2.2’de polipirol, politiyofen ve poli(3-metiltiyofen)’e ait farklı katkılandırıcılar kullanıldığında iletkenliğin değişimine ait veriler sunulmuştur. Politiyofen için katkılandırıcı değişse de iletkenlik değişmez iken, polipirol ve poli(3-metiltiyofen) için katkılandırıcı türünün iletkenlik üzerinde etkisi olduğu görülmektedir.

Çizelge 2. 2. Literatürdeki bazı polimerlerin farklı dopantlarla katkılandırıldıktan sonra ölçülen iletkenlik verileri (Tourillon ve Gamier, 1983)

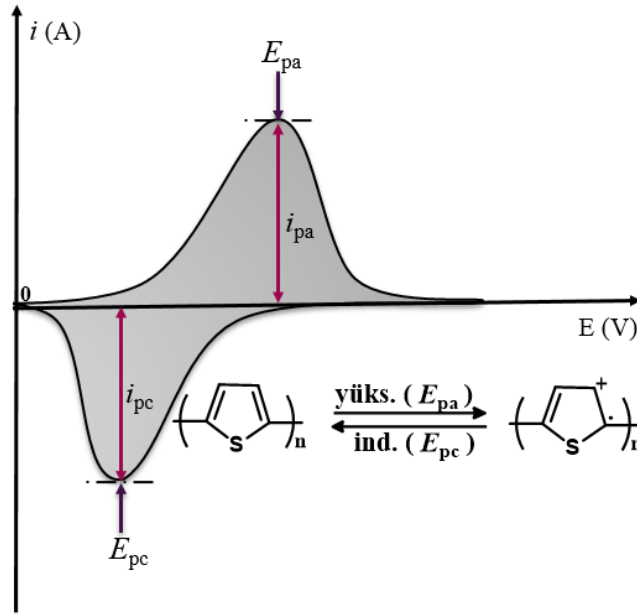
Polimer	Dopant	İletkenlik ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Polipirol ($\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$) _n	CF_3SO_3^-	1.5×10^2 **
	ClO_4^-	10^*
	ClO_4^-	10^{2**}
Politiyofen ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) _n	ClO_4^-	$10\text{-}20^*$
	CF_3SO_3^-	$10\text{-}20^*$
	BF_4^-	$10\text{-}20^*$
	katkılandırılmamış	$\sim 10^{-7}^*$
Poli(3-metiltiyofen) ($\text{C}_5\text{H}_4\text{S}$) _n	CF_3SO_3^-	$30\text{-}50^*$
	ClO_4^-	$10\text{-}30^*$
	katkılandırılmamış	$1.5 \times 10^{-7}^*$

* Sıkıştırılmış peletten ve ** ince filminden alınan iletkenlik verileri.

2.3. İletken Polimerlerin Karakterizasyonu

İletken polimerlerin kullanım alanına yönelik çok farklı karakterizasyon yöntemleri söz konusudur. Ancak bu çalışmada amaç elektrokromik polimer sentezi olduğu için, polimerlerin elektrokimyasal, optik ve elektrokromik özellikleri üzerine incelemeler yapılmıştır, dolayısıyla bu yöntemlerin ayrıntıları sunulmuştur.

2.3.1. Dönüşümlü voltametri



Şekil 2. 8. Tipik bir Dönüşümlü Voltametri (CV) grafiği (E_{pa} : Anodik pik gerilimi, E_{pc} : Katodik pik gerilimi, i_{pa} : Anodik pik akım değeri ve i_{pc} : Katodik pik akım değeri). İç resim: Dönüşümlü voltametri sırasında politiyofenin kimyasal yapısındaki değişikliğin örnek gösterimi.

İletken polimerler için uygulanan en basit elektrokimyasal yöntem dönüşümlü voltametridir; prensibi iletken polimere uygulanan gerilimle gerçekleşen akım değişiminin ölçümüne dayanır. Belirli bir sürede uygulanan gerilim mVs^{-1} cinsinden ayarlanır ve sonuç itibari ile bir $I-E$ grafiği elde edilir (Chandrasekhar, 1999b; Sarı, 2013). (Bkz. Şekil 2.8). Bir polimer için Şekil 2.8'i değerlendirirsek, bu dönüşümlü voltametrde nötral haldeki polimerin öncelikle E_{pa} gerilim değerinde yükseltildiği,

ardından E_{pc} gerilim değerinde indirgenerek tekrar nötral haline döndüğü söylenebilir. Yani bir anlamda bu sinyallerin birbirlerinin tersiniri olduğu söylenebilir. Tersinirliğin koşulu, anodik ve katodik akım değerlerinin toplamının ($E_{pa} + E_{pc}$) yarısının $0.059/n$ 'e (n = elektron sayısı) eşit olmasıdır. Ancak bu küçük yapıdaki analitler için gereklidir. Polimerlerin indirgenme ve yükseltgenmeleri sırasında yapıya dopant iyonların girişi de söz konusudur ve polimerler büyük yapıda malzemeler oldukları için bu proses dopant iyonun büyüklüğüne de bağlıdır. Bu sebeple, polimerler için bu matematiksel genelleme yapılamaz (Liang ve ark., 2018).

Pik akımları (i_{pa} ve i_{pc}) için analitin (monomer) difüzyonla kontrol edildiği sistemler için Randles-Sevcik eşitliği geçerlidir:

$$i_d = (0.4463)A n \left(\frac{nF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} c \quad (2.1)$$

Bu denklemde (" Eş. 2.1"), i_d : difüzyon kontrollü akım değeri, n : aktarılan elektron sayısı, v : tarama hızı (V/s), D : analitin difüzyon katsayısı (cm^2/s), A : elektrot alanı (cm^2), C : analitin konsantrasyonudur (mol/cm^3) (Bard ve Faulkner, 2001). Bu denkleme göre akım değeri, tarama hızının karaköküyle doğru orantılıdır.

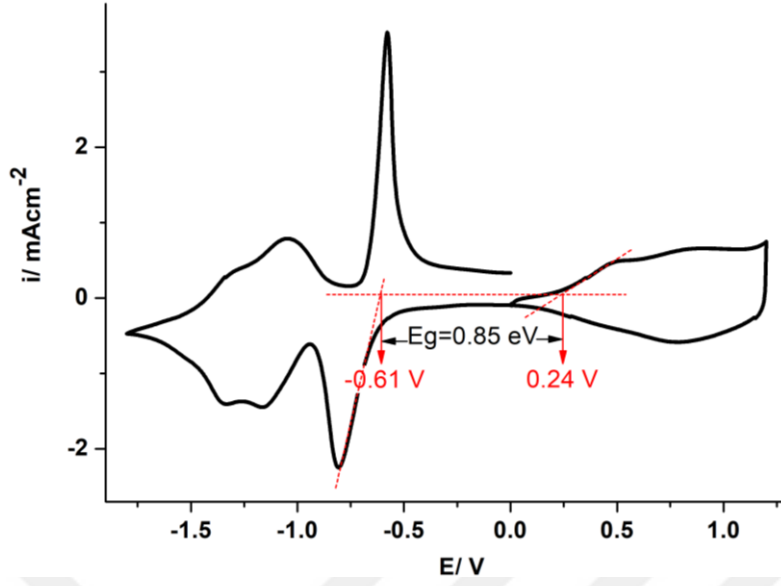
Fakat polimer oluşup çalışma elektroduna tutunduğu zaman yükseltgenme indirgenme mekanizması difüzyon kontrollü olarak ilerlemez ve polimerin monomersiz ortamda sadece elektrolit içerisindeki elektrokimyasal davranımı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir:

$$i = n^2 F^2 A \Gamma v \left[\frac{\exp \theta}{RT(1+\exp \theta)} \right] \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte (" Eş. 2.2"), i : Difüzyon kontrollü olmayan akım değerini, n : Elektron sayısını, θ : Sabiti, F : Faraday sabitini, A : Elektrot yüzey alanını, v : Tarama hızını Γ : malzemenin kaplandığı alanı, R : Gaz sabitini, T : Sıcaklık değerlerini ifade eder (Bard ve Faulkner, 2001).

Bu eşitliğe göre tarama hızı akım ile doğru orantılıdır. Polimerin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri alınarak, elde edilen her bir veri için tarama hızına karşı gözlemlenen akım değeri grafiğe geçirilir ve doğrusal bir grafik elde edilmiş olması polimerin elektrot yüzeyine düzgün bir şekilde kaplandığının (polimerin elektrot yüzeyinden akmadığının, sıyrılmadığının, kararlı bir şekilde elektrot yüzeyinde bulunduğunun, gerçekleşen elektrokimyasal olayın difüzyon kontrollü olmaksızın ilerlediğinin) bir göstergesidir.

Bunun dışında, dönüşümlü voltametri polimerin en yüksek enerjili dolu orbitali (HOMO), en düşük enerjili boş orbitali (LUMO) ve bant aralığı hakkında da bize bilgi verir. Polimerden elektron alınacağı zaman teorik olarak HOMO'dan elektron alınacağı için dönüşümlü voltametride yükseltgenmenin başlangıcı ($E_{\text{onset-ox}}$) bize HOMO değeri hakkında bilgi verir. Benzer şekilde LUMO değeri için ise indirgenme başlangıcı ($E_{\text{onset-red}}$) temel alınır, zira polimere bir elektron eklenecekse ilk LUMO'ya yerleşmelidir. Tabii ki bu değerler hesaplanırken bir referansa ihtiyaç vardır, bunun için de Fc/ Fc⁺'nin boşluktaki enerji seviyesi referans olarak kullanılır (4.81 eV) (" Eş. 2.3" ve " Eş. 2.4"). Bant aralığı ise daha önce de belirtildiği gibi, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki farka eşittir (" Eş. 2.5"). Diğer bir ifade ile de ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme arasındaki farktır (Bkz. Şekil 2.9) (Rauh ve Cogan, 1988; Tsai ve ark., 2009). Elektrokimyasal verilerle hesaplanan bu bant aralığı elektrokimyasal bant aralığı (E_g^{elec}) olarak adlandırılır.



Şekil 2. 9. Herhangi bir iletken polimerin dönüşümlü voltametri ve bu dönüşümlü voltametriden hesaplanan ilk yükseltgenme, ilk indirgenme gerilimleri ve bant aralığı değeri.

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{onset-ox}} + 4.81) \text{ eV} \quad (2.3)$$

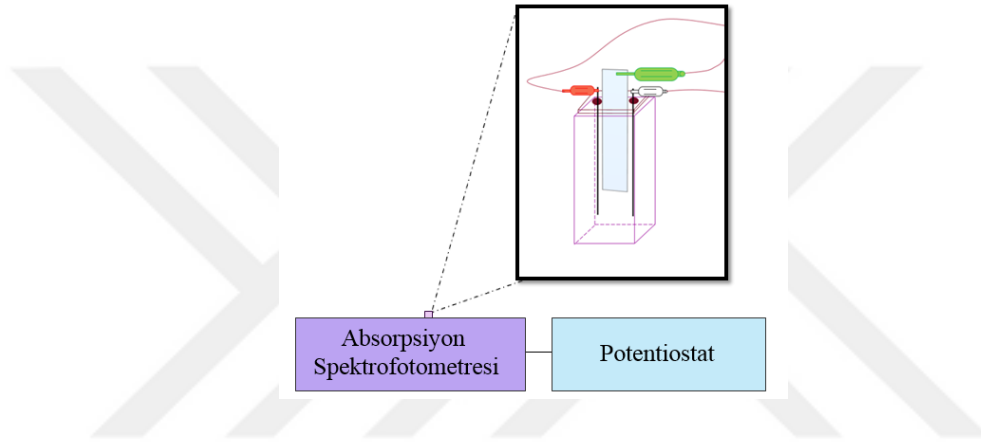
$$E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{onset-red}} + 4.81) \text{ eV} \quad (2.4)$$

$$E_g = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad (2.5)$$

Tabi her polimer için n-katkılandırma, yani indirgenme gözlemlenmeyebilir. Bu polimerler için de bant aralığı hesaplama ve LUMO değerinin hesaplanması bir sonraki bölümde (2.3.2. Spektrokimyasal Analiz (SPEL)) sunulacaktır.

2.3.2. Spektrokimyasal analiz (SPEL)

Bu yöntemde geçirgen bir çalışma elektrodu (genellikle ITO elektrot, İndiyum kalay oksit kaplı kuvars cam kullanılır) üzerine kaplanan polimere gerilim uygulanırken, polimerin soğurmasındaki değişimler incelenir. Bu çalışma absorpsiyon spektrofotometre ve potentiostat cihazları ortak çalışması ile gerçekleştirilir; potentiostat ile polimere uygun gerilimler verilirken, polimerin soğurması absorpsiyon spektrofotometresi ile incelenir (Bkz. Şekil 2.10).

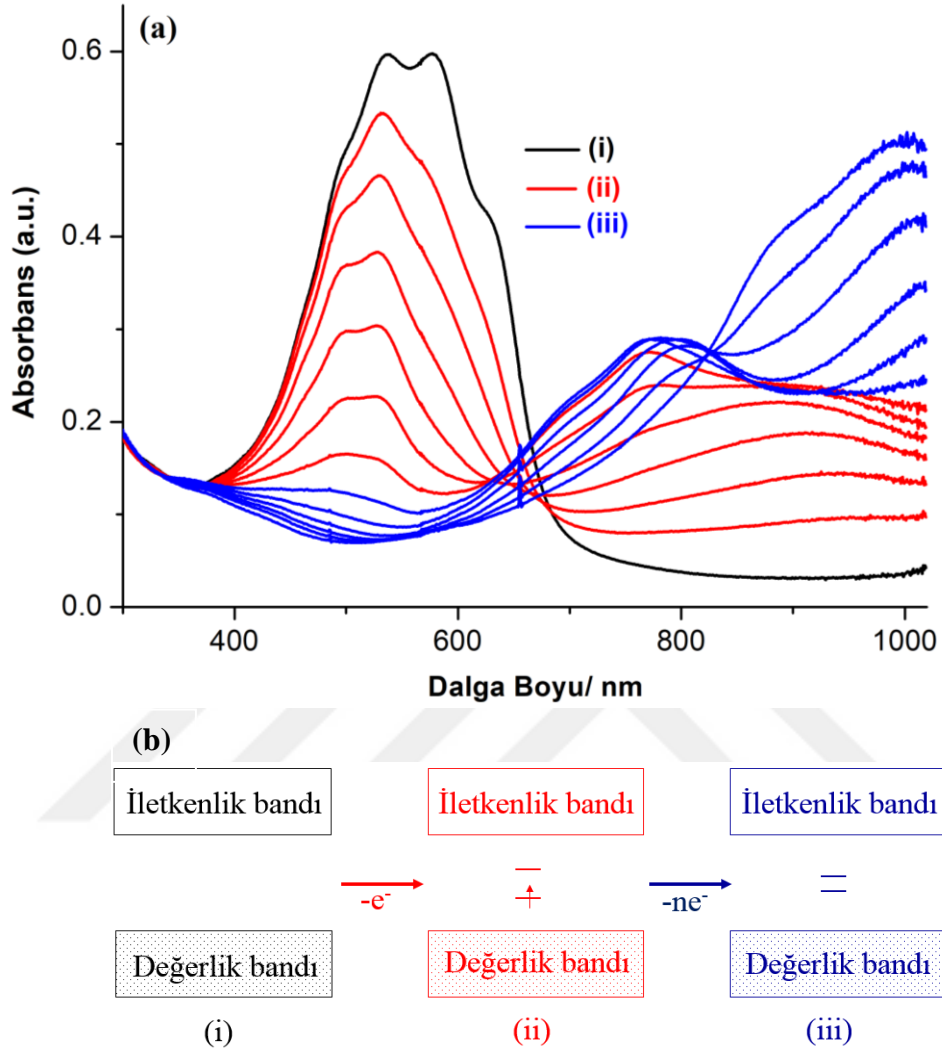


Şekil 2. 10. Absorpsiyon spektrofotometresi ve potentiostat ortak çalışmasında kullanılan hücrenin büyütülmüş halinin şematik gösterimi: UV hücre, ITO elektrot (çalışma elektrodu), platin tel (karşıt elektrot) ve Ag tel (referans elektrot).

Spektroelektrokimyasal analiz yönteminde gözlemlenen soğurmalar, polimerin bant aralığı ve katkılandırılması hakkında bilgi sağlar (Cihaner, 2004).

İletken bir polimerin katkılandırılması sırasında optik soğurma spektrumunda değişim gözlemlenmektedir. Bu katkılandırma bir kimyasalla ($SbCl_5$ veya $FeCl_3$ gibi) sağlanabileceği gibi, elektrokimyasal yöntemle de yapılabilir. Pozitif yönde gerilim uygulanarak p-katkılandırma, negatif yönde gerilim uygulanarak da n-katkılandırma yapılabilir. Şekil 2.11 (a)'da siyah renkle çizilmiş soğurma spektrumu nötral haldeki polimere aittir. Yükseltgenme ile beraber bu polimer için 700 nm ötesinde, yaklaşık 900 nm maksimum değere sahip, yeni soğurma bantları oluşmaya başlamıştır, bu bantlar polaron bantlarıdır. Yükseltgenme daha da arttırıldıkça 800 ile 1000 nm arasında (1000

nm ötesinde de devam etmektedir ancak spektrum bu aralıkta ölçülmüştür) görülen yaklaşık 1000 nm maksimumlu yeni soğurma sinyali oluşmaktadır, bunlar da bipolaronların oluşumunun kanıtıdır. Şekil 2.11 (b)'de (i)'ye bakılacak olursa, nötral halde valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki fark malzemenin bant aralığıdır. Katkılandırma ile beraber polaron oluşumu ile yeni enerji bantları ortaya çıkar (Bkz. Şekil 2.11 (b)'de (ii)), katkılandırma ilerledikçe bipolaron yapısı oluşmaya başlar (Bkz. Şekil 2.11 (b)'de (iii)) ve yine yeni bantlar meydana gelir. Oluşan yeni bantlar sayesinde HOMO ve LUMO değerleri arasındaki fark azalır ve dolayısıyla katkılandırma ile iletkenliğin arttığı teorik olarak da bu şekilde açıklanabilir. Tekrar Şekil 2.11 (a)'daki spektruma dönecek olursak, katkılandırma ile soğurma spektrumunda soğurma sinyallerinin dalga boyunun kırmızıya kayması (batokromik etki) da malzemenin bant aralığının daraldığının ve dolayısıyla iletkenliğinin arttığı bir göstergesidir.⁷



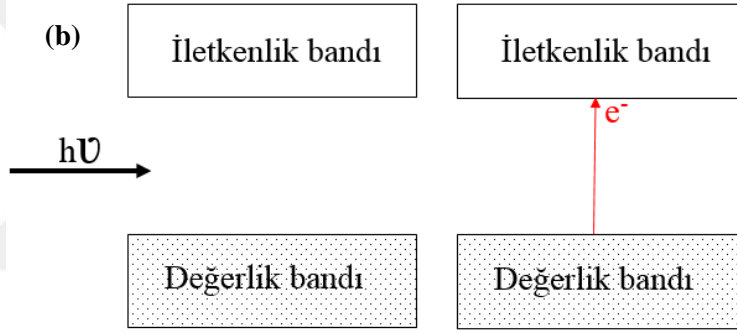
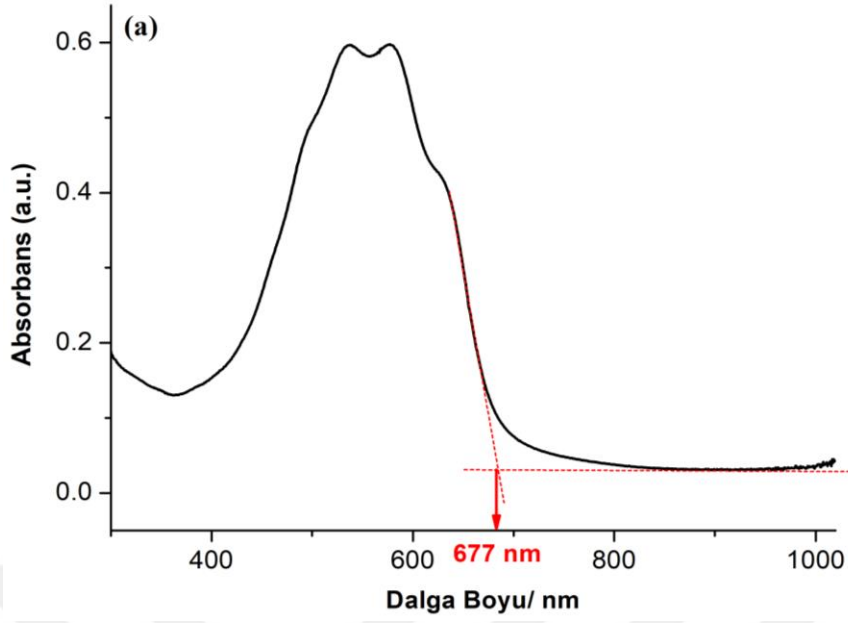
Şekil 2. 11. (a) Katkılandırmanın artması ile beraber herhangi bir iletken polimerin optik soğurma spektrumunun değişimi: (i) Nötral haldeki spektrum, (ii) polaron bantlarının oluşumunun gözlemlendiği spektrum (700-1000 nm arasında) ve (iii) bipolaron bantların oluşumunun gözlemlendiği spektrum (800-1000 nm arasında ve 1000 nm ötesinde). (b) Enerji bantlarının durumu: (i) Nötral halde, (ii) polaron oluşumu sırasında ve (iii) bipolaron oluşu sırasında.

Şekil 2.12'den görüleceği gibi polimerin optik bant aralığı nötral halindeki soğurmasından hesaplanabilir. Bu hesaplama yapılırken, bant aralığı genel olarak eV cinsinden verildiği için, 1240 eV*nm çevirme faktörünün π - π^* geçisine ait soğuma sinyalinin başladığı değere bölünmesiyle hesaplanır. Şekil 2.12 (a)'daki polimerin bant aralığı değeri 1240 eV*nm/ 677 nm= 1.83 eV'dur. Şekil 2.12 (b) ise bu hesaplamanın dayandığı teorik yaklaşımı özetler. Bu yaklaşıma göre, HOMO'daki elektron uygun dalga boyundaki ışığı absorpladığında LUMO'ya uyarılır ve bu aradaki enerji farkı, daha önce de belirtildiği gibi, bant aralığı olduğundan absorplanan ışığın dalga boyundan bant aralığı hesaplanabilir. Optik verilerle hesaplandığı için bu bant aralığı optik bant aralığı (E_g^{opt}) olarak adlandırılır.

Optik bant aralığı hesaplandıktan sonra elektrokimyasal bant aralığı ile karşılaştırılabilir, beklenen durum ise optik bant aralığı ile elektrokimyasal bant aralığının sayısal olarak birbirlerine yakın olmasıdır (Gökçe ve ark., 2017a; Us ve İçli Özkut, 2016). Ancak daha önceki bölümde de belirtildiği gibi n-katkılandırması olmayan polimerler için yalnızca HOMO değeri hesaplanabilir, LUMO ve elektrokimyasal bant aralığı elektrokimyasal verilerle hesaplanamaz. Bu durumda, optik hesaplanan bant aralığından (E_g^{opt}) ve elektrokimyasal hesaplanan HOMO enerji seviyesinden faydalanılarak LUMO seviyesi hesaplanabilir. Bu yaklaşım matematiksel olarak şu şekilde ifade edilebilir (Tsai ve ark., 2009).

$$E_{LUMO} = (E_g^{opt} - E_{HOMO}) \text{ eV} \quad (2.6)$$

Ayrıca soğurma bantlarına bakılarak polimerin gözlemlenen renk değişimi yorumlanabilir. Artık sıklıkla renk ölçümü kronometrik yöntemler ile yapılmaktadır, bu ölçümlerin ayrıntısı bölüm 2.3.2.2 'de sunulacaktır.



Şekil 2. 12. İletken bir polimerde; (a) optik soğurma spektrumundan bant aralığının hesaplanması, (b) fotouyarılma ile beraber enerji bantlarında soğurmanın gerçekleşmesi.

2.3.2.1. Kinetik Ölçümler

Kinetik ölçümler polimer filminin yüzde geçirgenliği ($\Delta \%T$), renk verimi (“coloration efficiency”, CE) ve anahtarlanma zamanı (“switching time”, t_s) hakkında bilgi verir. Bu ölçüm sırasında potentiostata uygun gerilimler (polimer için uygun yükseltgenme ve indirgenme gerilimleri) verilip cihaz tarafından sisteme verilen yük ölçülürken (kronoamperometrik ölçüm tekniği ile), soğurma spektrumu ile de polimerin birbirlerine nispeten opak ve transparan halleri arasındaki yüzde geçirgenlik ölçülür.

Elde edilen verilerden aşağıdaki hesaplamalar yapılarak sözü edilen parametreler hesaplanır (Gaupp ve ark., 2002b).

$$CE = \Delta OD / Q_d \quad (2.7)$$

$$\Delta OD = \log (T_{\text{transparan}} / T_{\text{opak}}) \quad (2.8)$$

$$Q_d = Q / A \quad (2.9)$$

$T_{\text{transparan}}$: Polimerin diğer hale göre daha geçirgen olan halinin % geçirgenliği

T_{opak} : Polimerin diğer hale göre daha opak olan halinin % geçirgenliği

Q: Redoks işlemi sırasında depolanan yük (Coulomb cinsinden)

A: Polimerin kaplandığı elektrot alanı (cm^2 cinsinden)

2.3.2.2. Kronometri (renk ölçümü)

Uygulanan gerilimle renk değiştiren malzemelere elektrokromik malzemeler olarak adlandırılır. Bu tip malzemelerin renklerinin bilimsel bir dille bildirilmesi gereklidir. Bu amaçla kronometrik ölçümler yapılmaktadır. Bu ölçüm de yine soğurma bantlarına dayalı bir ölçümdür, belirli referanslara bağlı olarak rengi ölçülen malzemenin renk koordinatları verilerek ifade edilir. İletken elektrokromik polimerler için sıklıkla ve bu çalışmada da CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) tarafından 1976 yılında onaylanan $L^*a^*b^*$ renk uzayı kullanılmaktadır. Bu renk uzayında:

- L^* aydınlanmanın (“lightness”) bir ölçüsüdür; sıfır ile yüz arasında değer alır yani siyah ile beyaz tonları eklenerek renk koyulaşır veya aydınlanır.
- a^* parlaklığın (“chroma”) bir ölçüsüdür; $+a^*$ kırmızı renk tonuna yakınlığı, $-a^*$ yeşil renk tonuna yakınlığı gösterir.
- b^* tonun (hue”) bir ölçüsüdür; $+b^*$ sarı renk tonuna yakınlığı, $-b^*$ mavi renk tonuna yakınlığı gösterir (Monk ve ark., 2007).

a , b kordinatı 0, 0 değerinde iken herhangi bir renk söz konusu değildir, koordinatlar negatif veya pozitif yönde belirli bir değer almaya başlayınca renk saturasyonu oluşur (Monk ve ark., 2007).

3. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Uygulama amacına yönelik yapısal modifikasyonlarının yapılabilmesi nedeniyle politiyofen türevleri konjuge polimerlerin önemli bir üyesidir. Türevlendirilmemiş politiyofen çözünür ve regio-düzenli bir yapıya sahip değildir. Ayrıca tiyofenin yüksek yükseltgenme gerilimine sahip olması ("thiophene paradox" (Krische ve Zagorska, 1989) da oluşan ürünün kimyasal yapısının bozulmasına ("over oxidation") sebep olur. Organik kimya reaksiyonlarıyla tiyofen monomeri modifiye edilerek bu sorunların çözümü sağlanmıştır. Örneğin, tiyofenin 3,4- pozisyonundan alkilendioksi köprüsü ile türevlendirilmesi ile daha düşük yükseltgenme gerilimli monomer, bunun yanı sıra polimerizasyon sonrası çözünür ve regio-düzenli polimer elde edilebilir. Politiyofen türevleri arasında bu özelliklerin hepsini bir arada taşıyan en bilinen polimer poli(3,4-propilendioksitiyofen) (PProDOT)'dir (Bao ve Lovinger, 1999; Groenendaal ve ark., 2000). ProDOT'ların sentezi ile sadece çözünür değil, aynı zamanda yüksek optik zıtlığa ve düşük yükseltgenme gerilimine sahip, ayrıca dar bant aralıklı polimerik malzemelerin (Groenendaal ve ark., 2003) elde edilmesi mümkün olmuştur. Tüm bu üstün özellikler göz önünde bulundurulduğunda, ProDOT ve türevleri, elektron verici ve elektron alıcı birimler içeren hibrit monomerlerin yapısında sıklıkla kullanılmıştır (Shin ve ark., 2006; Mishra ve ark., 2004; Dey ve ark., 2011; Gaupp ve ark., 2002a; Galand ve ark., 2006; Beaujuge ve ark., 2008; Amb ve ark., 2010; Çelikkalek ve ark., 2012; Us ve İçli Özkut, 2016; İçli ve ark., 2010b; Gökçe ve İçli Özkut, 2018; Gökçe ve ark., 2017a).

Antrasen, naftalinin, tetrasenin ve pentasenin de içinde bulunduğu "asenler" grubundaki, düzlemsel halkalardan oluşmuş bir aromatik yapıdır. Lüminesans özelliği (Freeman ve ark., 2016), termal cevap verebilme yetisi (Shi ve ark., 2015), fotofiziksel özelliklere sahip olması (Damme ve Prez, 2018) yük ve enerjiyi transferi (Camaioni ve ark., 2012) halka eklenmesi ve dimerleşme tepkimelerinde yer alabilme yetisi gibi özellikleri sebebiyle bu malzeme farklı türevlerine kıyasla literatürde öne çıkmıştır (Bhola ve ark., 2013). Yük taşıyabilirlik kapasitesinin fazla olması, yüksek floresans veriminin ve termal kararlılığının bulunması gibi özellikler, bu yapının özellikle optoelektronik uygulamalar için de önemli bir malzeme olmasına olanak sağlamıştır

(Damme ve Prez, 2018; Kim ve ark., 2007). 3,4-etilendioksitiofen ve antrasen tabanlı konjuge polimerlerin sentezi üzerine literatürde bazı çalışmalar yapılmıştır: Toppare ve grubu elektron verici-elektron alıcı-elektron verici (V-A-V) tabanlı, EDOT'un elektron verici ve antrasenin elektron alıcı olarak yer aldığı, EDOT-antrasen-EDOT elektrokromik polimerini sentezlenmişler ve bu polimerden elektrokromik bir cihaz oluşturmuşlardır (Yıldırım ve ark., 2008). Başka bir çalışmada, antrasen ve EDOT'un elektrokopolimerizasyonu farklı EDOT/ antrasen besleme oranları ile gerçekleştirilmiştir (Tao ve ark., 2012). Tao ve grubu antrasen-EDOT-antrasen bazlı bir monomer sentezlemiş, bu monomeri homopolimerleştiremedikleri için selenofen, tiyofen, 3-metiltiyofen ve EDOT ile kopolimerleştirmişlerdir. Elde edilen kopolimerin uygun cevap süresine ve elektrokimyasal kararlılığa sahip bir elektrokromik polimer olduğu görülmüştür (Tao ve ark., 2016).

Silol; tiyofen, furan ve selenofen gibi beş üyeli heterosiklik bileşiklerin bir türevidir. Yapısında kükürt, oksijen veya selenyum yerine heteroatom olarak silisyum içerir. Silolde diğer beş üyeli heterosiklik bileşiklere nazaran, σ^* (siloldeki silisyuma ait orbital) ve π^* (bütadienin orbitali) arasındaki konjügasyonun bir sonucu olarak, LUMO enerji seviyesi daha aşağıdadır; bu durum söz konusu yapının ve türevlerinin özellikle güneş pillerinde ve farklı ileri teknolojik uygulamalarda tercih edilmesine olanak sağlamaktadır (Ko ve ark., 2010; Ohshita ve ark., 2001).

Silolün bir türevi olan ditiyenosiloller (DTSS) ve özellikle bu grup içerisinde 3,3'-sililen-2,2'-bitiyofen, yüksek orandaki düzlemsellikleri sayesinde uzun konjugasyon zincirine sahip olabilirler. Konjügasyon uzunluğu ne kadar fazla olursa, malzemenin ışığı soğurma aralığı görünür bölgeden kızıl ötesi bölgeye kadar geniş bir aralığa uzanabilir; bu durum özellikle ileri teknolojik uygulamalarda kullanılacak malzemeler için oldukça önem arz etmektedir (Ko ve ark., 2010; Ohshita ve ark., 2001). Bu sebeple, son zamanlarda DTSS'in ışık saçan diyotlarda, alan etkili transistörlerde ve güneş hücrelerinde kullanımlarını inceleyen birçok çalışma söz konusudur (Han ve ark., 2013).

Yukarıdaki literatür özeti göz önünde bulundurulduğunda, ProDOT grubu ile antrasen veya ditiyenosilol grubunu birbirleri ile birleştirerek yeni iki hibrit monomer oluşturmak ve yapıya eklenen grupların sinerjik etkileşimlerinin sonuçlarını incelemek

bu tezin temel amacıdır. Bu amaçla, tribütil(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksefin-8-il)stanin'in, 9,10-dibromoantrasen (1 monomeri için) veya 5,5'-dibromo-3,3'-dioctilsilene-2,2'-bitiyofen (2 monomeri için) ile Stille Kenetlenme Tepkimesi sonucu 1 ve 2 monomerleri sentezlenmiş, devamında bu monomerlerin ^1H NMR, kütle veya ^{13}C NMR spektroskopileri ile karakterizasyonları yapılmıştır.

Ardından 1 monomeri 3,4-propilendioksitiyofen ile kopolimerleştirilirken, 2 monomerinin homopolimeri elde edilmiştir. Elde edilen polimerlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir.





4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyaller

3,4-Dimetoksitiyofen (Aldrich, % 97), sodyum (Aldrich, % 99.9), dietilmalonat (Aldrich, % 99), 1-bromodekan (Aldrich, % 98), tribütülin klorür (Aldrich, % 96), n-butillityum (Aldrich, 2.5 M in hexanes), bis(trifenilfosfin)paladyum(II) diklorür (\geq % 99 trace metals basis), 9,10-dibromoantrasen (Sigma-Aldrich, % 98) ve 5,5'-dibromo-3,3'-dioktilsililene-2,2'-bitiyofen (Lumtec, > % 97) alındıkları gibi ekstra bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Tetrahidrofuran (Sigma-Aldrich, % 99.9) sodyum ve benzofenon varlığında geri soğutucu altında kaynatılmış, mavi renk gözlemlenince basit distilasyonla distillenmiştir. Toluen (Sigma-Aldrich, % 99.5) CaH_2 üzerinden yine basit distilasyonla ekstra saflaştırılmıştır.

Diklorometan (Sigma-Aldrich, % 99.8) ve/ veya asetonitril (Sigma-Aldrich, % 99.8) çözücü olarak, lityum perklorat (Aldrich, % 99.99) veya tetrabütülamonyum tetrafloroborat (Sigma-Aldrich, % 99) destek elektrolit olarak kullanılmıştır. İndiyum kalay oksit kaplı kuvars cam elektrot (ITO, Delta Tech. 8-12 ohm, 0.7 cm- 5 cm) çalışma elektrodu olarak kullanılırken, platin tel karşıt, Ag tel ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Referans elektrot aşağıdaki iki sistemde kalibre edilerek sunulan sonuçlar elde edilmiş ve bu sonuçlar kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır:

- 0.1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat/ asetonitril elektrolit çözeltisi içerisinde 2.5 M ferrosenin ITO elektrot üzerinde Ag referans ve Pt karşıt elektroda karşı elektrokimyasal davranımı; redoks çifti 0.65 mV yarı hücre geriliminde ve 0.50 V yükseltgenmenin başladığı değer ($E_{\text{onset-ox}}$) olarak gözlemlenmiştir.
- 0.1 M lityum perklorat/ asetonitril elektrolit çözeltisi içerisinde 2.5 M ferrosenin ITO elektrot üzerinde Ag referans ve Pt karşıt elektroda karşı elektrokimyasal davranımı; redoks çifti 0.75 mV yarı hücre geriliminde ve 0.60 V yükseltgenmenin başladığı değer ($E_{\text{onset-ox}}$) olarak gözlemlenmiştir.

^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Agilent NMR (400 MHz) spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal kayma değerleri ppm (“parts per million”) cinsinden verilirken, tetrametilsilan (TMS) referans olarak kullanılmıştır. Kütle spektrumları

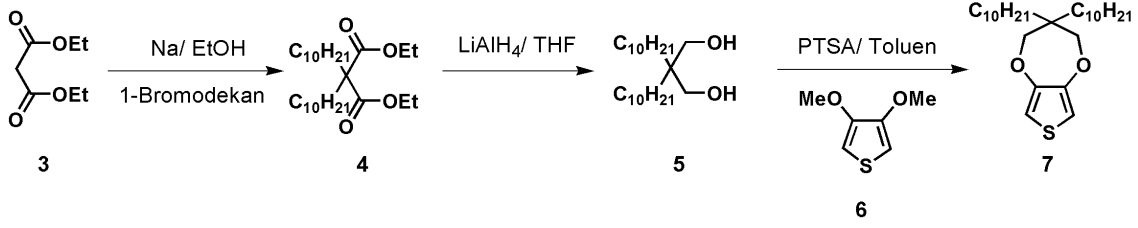
Thermo Scientific TSQ-Quantum Access ve Waters SYNAPT G1 MS cihazları ile alınmıştır. FTIR analizleri ise Thermo Scientific Nicoletti S10 FT-IR marka spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal ölçümler Gamry Interface 600 Potansiyostat/ Galvanostat/ ZRA cihazı kullanılarak yapılmıştır. Spektroelektrokimyasal ölçümler ve renk ölçümleri Specord S 600 (D65 standart aydınlatıcı ve 10⁰lik gözlemci seçilerek) cihazı yoluyla ve renk uzayı CIE parametreleri (L*, a* ve b*) üzerinden tanımlanmıştır: Renk ölçümlerinde, Platinyum kobalt DIN ISO 621, iyot DIN EN 1557 ve Gardner DIN ISO 6430 referans olarak kullanılmıştır.

4.2. Deneysel Yöntemler

4.2.1. 3,3-Didesil-3,4-Propilendioksitiyofen'in sentezi ve stille kenetlenme tepkimesine hazırlanması

3,3-Didesil-3,4-propilendioksitiyofenin sentezi için literatürdeki (Shin ve ark., 2006; İçli Özkut ve ark., 2011; 2012; İçli ve ark., 2010a) sentez yönteminden faydalanılmıştır. Öncelikle başlangıç maddesi olan dietilmalonattan (3) enolat anyonunun oluşumu Na ve etilalkol varlığında sağlanır, ardından eklenen 1-bromodekanla bu anyonun (enolat) S_N2 tepkimesi sonucu, başlangıç maddesi iki defa alkillenerek, 4'ün sentezi sağlanmıştır. 4 LiAlH₄ ile tetrahidrofur (THF) çözücüsü varlığında hidrür aktarımıyla indirgenerek 5 sentezlenmiştir. 5 ile ticari olarak alınan 3,4-dimetoksitiyofenin (6) *para*-toluensülfonik asit (PTSA) katalizörlüğünde, toluen çözücüsü içerisinde transesterifikasyon reaksiyonu ile elektron verici grup (3,3-didesil-3,4-propilendioksitiyofen, 7) sentezlenmiştir (Bkz. Şekil 4.1). Aşağıda maddelerin sentezleri ayrıntıları ile sunulmuştur.



Şekil 4. 1. 7 maddesinin sentezi.

4 no.lu maddenin sentezi: 500 ml'lik 2 ağızlı ve geri soğutucu bağlanmış bir balon içerisine 120 mL etil alkol ve 4.98 g (216 mmol) Na metali eklenir. Na metallerinin tamamı çözünene kadar reaksiyon ortamı oda sıcaklığında karıştırılır. 10.68 g (66.7 mmol) 3 reaksiyon ortamına eklenir ve karışım geri soğutucu altında kaynayanaya kadar ısıtılır. Kaynama başlayınca 53.82 g (243.3 mmol) 1-bromodekan ortama ilave edilir ve reaksiyon karışımı 5 gün boyunca (TLC ile takip edilir, TLC I₂ ile boyanır) geri soğutucu altında kaynatılır. Etil alkol uçurulduktan sonra su ve dietil eter ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz MgSO₄ ile kurutulduktan sonra organik fazdaki çözücü düşük basınçta uzaklaştırılır ve 4 elde edilir.

4: % 77. ¹H NMR (400 MHz, d-CHCl₃, δ/ ppm) 4.16 (q, J= 7.1 Hz, 4H), 1.88-1.84(m, 4H), 1.26-1.14 (m, 38H), 0.88 (t, J= 6.8 Hz, 6H). ¹³C NMR (d-CHCl₃, 400 MHz) 172.11, 60.84, 57.40, 32.05, 31.88, 29.81, 29.56, 29.51, 29.31, 23.85, 22.65, 14.07. FTIR (ATR, cm⁻¹): 2957, 2922, 2854, 1727, 1468, 1368, 1175 (br), 1093, 1033, 866, 718 (Ek 1- Ek 3).

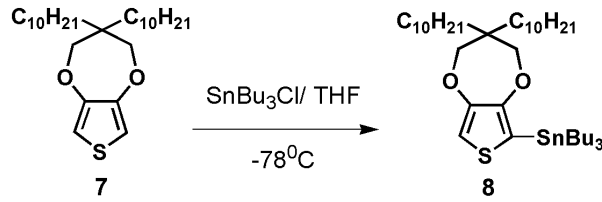
5 no.lu maddenin sentezi: 250 mL'lik iki ağızlı ve geri soğutucu takılmış bir balon içerisine inert ortamda 1.9 g (50 mmol) LiAlH₄ ve 100 mL dietileter eklenir. Ardından reaksiyon ortamına 12.34 g (28 mmol) 4 eklenir ve 18 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır (Bu süreye I₂ ile boyanan TLC ile karar verilmiştir). Soğutulan reaksiyon ortamına öncelikle damla damla su, ani bir gaz çıkışı yoksa ardından damla damla 0.1 M'lık H₂SO₄ eklenir, bu işleme gri olan reaksiyon karışımının rengi beyaza dönene kadar devam edilir. Ardından reaksiyon karışımı dietil eterle ekstrakte edilir. Organik faz MgSO₄ ile kurutulduktan sonra organik fazdaki çözücü düşük basınç altında buharlaştırılır ve 5 elde edilir.

5: % 85. ^1H NMR (d- CHCl_3 , 400 MHz) 3.47 (s, 4 H), 2.76 (br, 2 H), 1.19-1.15 (m, 32 H), 0.81 (t, $J = 6.8$ Hz, 6 H). ^{13}C NMR (d- CHCl_3 , 400 MHz) 69.28, 40.95, 31.95, 30.73, 30.60, 29.69, 29.64, 29.35, 22.84, 22.68, 14.10. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3358 (br), 2921, 2851, 1465, 1375, 1034, 722 (Ek 4- Ek 6).

7 no.lu maddenin sentezi: Ticari olarak alınan 1 g (6.9 mmol) 6, 4.92 g (13.8 mmol) 5 ve 133 mg (0.69 mmol) p-toluensülfonikası monohidrat (PTSA) 60 mL toluen içerisinde inert ortamda geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balonda 72 saat boyunca kaynatılır. Ardından soğutulan reaksiyon karışımı su ile ekstrakte edilip, organik faz MgSO_4 ile kurutulup çözücü uzaklaştırılır. 7, diklorometan: hekzan (1:5, h:h) çözelti karışımı ile kolon kromatografisi ile saf bir şekilde elde edilir.

7: % 65. ^1H NMR (d- CHCl_3 , 400 MHz) 6.41 (s, 2 H), 3.85 (s, 4 H), 1.40-1.29 (m, 36 H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 6 H). ^{13}C NMR (d- CHCl_3 , 400 MHz) 149.82, 104.93, 77.83, 44.06, 31.92, 30.83, 30.20, 29.10, 27.06, 22.68, 14.10. FTIR (ATR, cm^{-1}): 2919, 2852, 1736, 1479, 1459, 1380, 1185, 1122, 1027, 845, 770, 719, 667, 616 (Ek 7- Ek 9).

8 no.lu maddenin sentezi: 7 transmetalasyon ("transmetalation") reaksiyonu ile 78°C 'de n-butil lityum ve tribütilkalayklorür (SnBu_3Cl) varlığında, literatürdeki prosedür kullanılarak (Turbiez ve ark., 2000), tribütilkalayklorürlü türevi (8) haline getirilmiştir (Bkz. Şekil 4.2). Reaksiyon sonucu 8, 7 ile karışım halinde elde edilmiştir. Saflaştırma işlemi 8'in bozulmasına sebep olduğu için, bu basamakta elde edilen 7 ve 8 karışımı alınarak (7 reaksiyona sokulduğunda zaten tek bir ürün oluşmaktadır. Bu sebeple reaksiyon sonucu yalnızca 7 ve 8'in karışımı elde edilmektedir.), ekstra bir saflaştırma işlemi yapılmadan bir sonraki basamağa geçilmiştir.



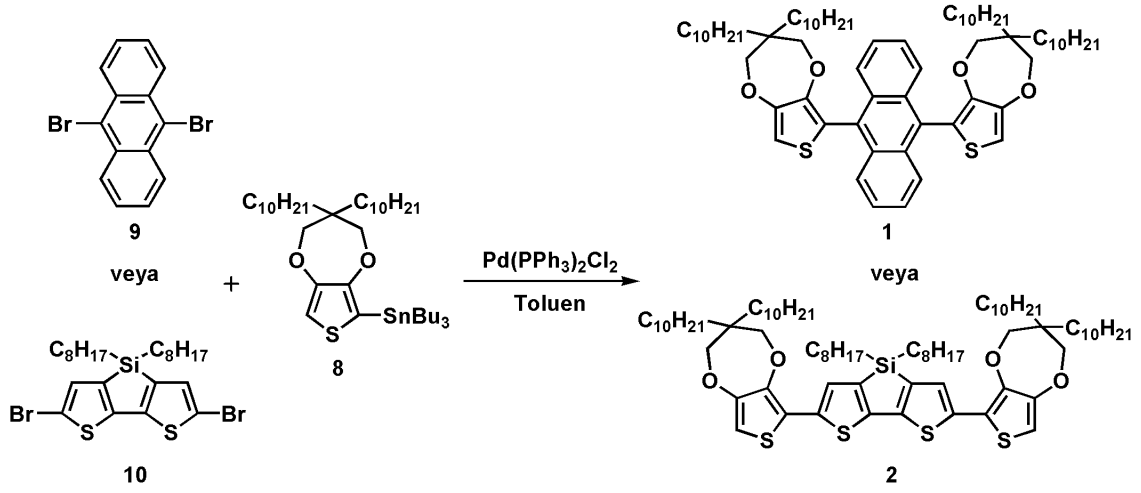
Şekil 4. 2. 7'nin Stille Kenetlenme reaksiyonuna hazırlanması.

4.2.2. Stille kenetlenme tepkimesi ile 1 ve 2 monomerlerinin sentezi

1.14 mmol 9,10-dibromoantrasen (9) veya 5,5'-dibromo-3,3'-dioktilsililene-2,2'-bitiyofen (10); 2.84 mmol of tributyl(3,3-didedesil-3,4-propilendioksitiyofen-2-il)stanin (8) ve 0.23 mmol of diklorobis(trifenilfosfin)palladyum (II) ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) 100 mL distillenmiş toluen çözücüsü içerisinde 250 mL'lik deney balonunda inert atmosferde geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılmıştır (Bkz. Şekil 4.3). Giriş maddelerinin tükenişi TLC ile takip edilerek (ortalama 48 saat sonra) reaksiyon sonlandırılmıştır, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş ve çözücüsü düşük basınç altında uçurulmuştur. Kalan kısım su ve diklorometanla ekstrakte edilmiş, diklorometan fazı alınarak MgSO_4 ile kurutulmuş ve çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılmıştır. Her iki madde de hekzan mobil faz ve silika jel sabit faz olacak şekilde kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. 1 no.lu madde 100:1 (h: h) petrol eteri: eter mobil fazı ile preparatif kromatografi ile ekstra saflaştırılmıştır.

1: Sarı viskoz sıvı. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) 7.70 (ddd; $J= 202.4$ Hz, 6.8 Hz, 3.1 Hz; 8H), 6.74 (s, 2H), 3.89 (d, $J= 91.1$ Hz, 8H), 1.56-1.24 (m, 72 H), 0.87 (t, $J= 6.5$ Hz, 12 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) 149.23, 148.06, 131.61, 128.01, 126.51, 125.58, 117.07, 104.63, 77.71, 77.51, 44.10, 31.68, 30.48, 29.23, 23.15, 19.21, 14.36. HRMS (ESI, m/z): M^+ $\text{C}_{68}\text{H}_{102}\text{O}_4\text{S}_2$ teorik hesaplanan değer: 1046.7220; deneysel bulunan değer: 1046.7268 (Ek 10-12).

2: Turuncu viskoz sıvı. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) 7.13 (s, 2H), 6.30 (s, 2H), 3.94 (d, $J= 45.3$ Hz, 8H), 1.23-1.31 (m, 100H), 0.85-0.91 (m, 12H). MS: $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{78}\text{H}_{131}\text{O}_4\text{S}_4\text{Si}$ teorik hesaplanan değer: 1287.86493; deneysel bulunan değer: 1287.86804 (Ek 13 - 14).

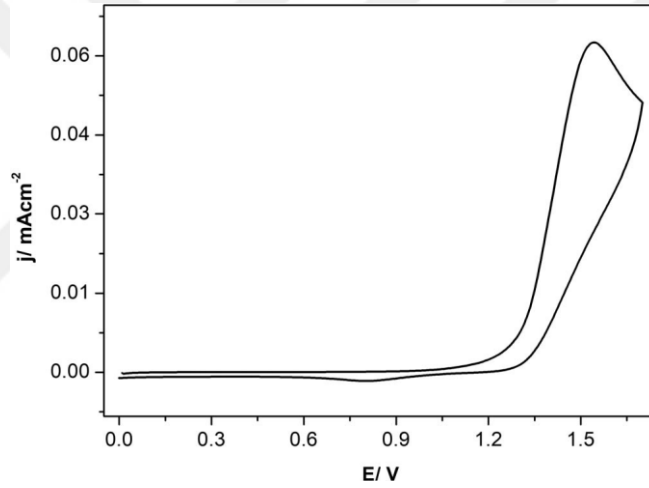


Şekil 4. 3. Monomer 1 ve 2'nin Stille Kenetlenme Tepkimesi ile sentezlenmesi.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Antrasen Tabanlı Elektrokromik Polimerin Sentezi ve Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi

Öncelikle 1 monomerinin dönüşümlü voltametri alınmış ve 1.54 V maksimumlu yükseltgenme gerilimi gözlemlenmiştir. Bu değerin EDOT'un yükseltgenme gerilimine de (aynı koşullarda EDOT'un yükseltgenme gerilimi yaklaşık 1.6 V'dur) yakın olması bu iki monomerin (1 ve EDOT) elektrokopolimerizasyonunun mümkün olabileceğini göstermiştir (Bkz. Şekil 5.1).

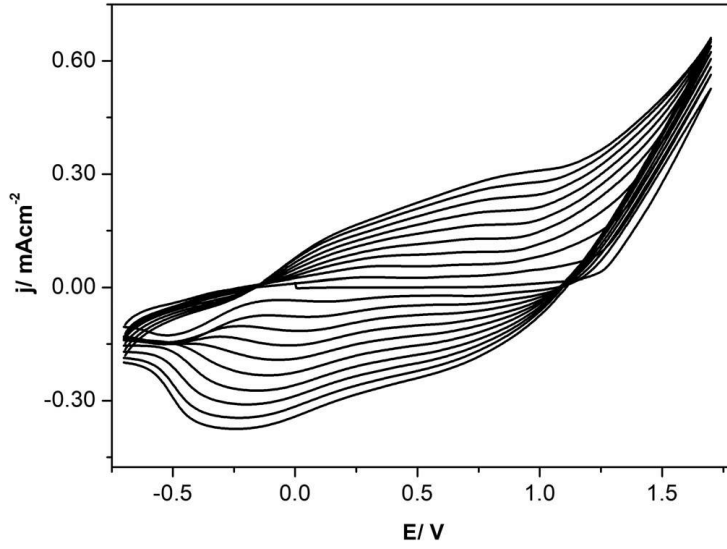


Şekil 5. 1. 6.6×10^{-3} M 1 monomerinin 0.1 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat/diklorometan:asetonitril (h: h; 1: 1) ITO çalışma elektrotu üzerinde Ag tel referans elektrota karşı elektrokimyasal davranımı.

Bununla birlikte kopolimerizasyondan önce, 1 monomerinin homopolimerizasyonu; tekrarlayan dönüşümlü voltametri ve sabit gerilim elektrolizi ile, farklı elektrolitler (LiClO_4 , tetrabutilamonyum tetrafloroborat, tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat) ve çözücüler (asetonitril/ diklorometan, etil alkol/ diklorometan ve propilenkarbonat/ diklorometan karışımları) ile denenmiştir, ancak başarılı olunamamıştır. Bu koşulların dışında aromatik bileşiklerin polimerizasyonunda hem elektrolit hem de çözücü olarak görev yapan ve bu tip bileşiklerin polimerizasyonunu

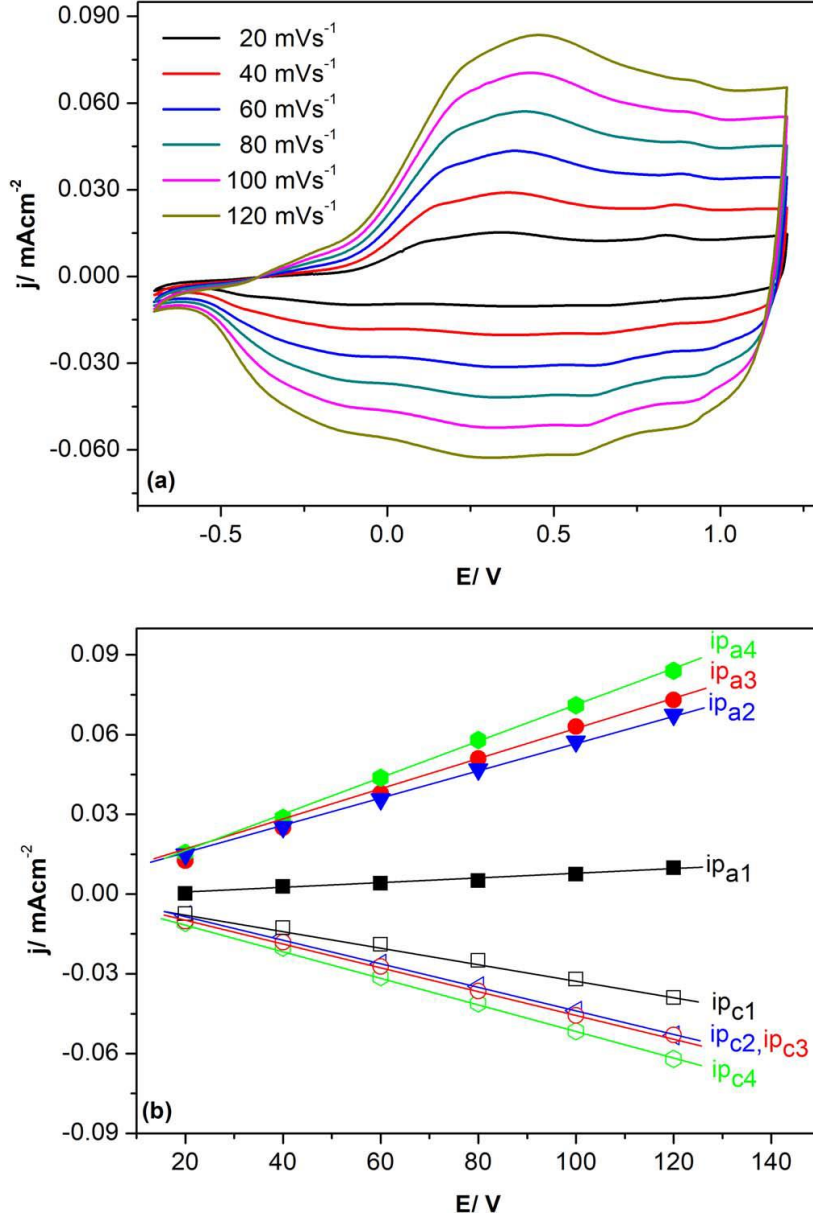
kolaylaştıran (Tao ve ark., 2016; Fan ve ark., 2005) borontriflorür dietileter de polimerizasyon sırasında kullanılmıştır; elektrot yüzeyinde elektroaktif olmayan lacivert renkli bir ürün elde edilmiştir.

Daha sonra, monomer 1'in EDOT ile kopolimerizasyonu, tekrarlayan dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir; bu sırada monomer sinyallerinin solunda oluşan yeni sinyaller ve bu sinyallerin akım yoğunluğundaki artış elektrot yüzeyinde iletken polimer filminin oluşumunun göstergesidir (Bkz. Şekil 5.2).



Şekil 5. 2. 6.6×10^{-3} M monomer 1 ile 42.2×10^{-3} M EDOT'un 0.1 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat/ diklorometan: asetonitril (h: h; 1: 1) içinde ITO çalışma elektroduna Ag tel elektroduna karşı P(1-ko-EDOT) oluşturmak üzere tekrarlanan dönüşümlü voltametri.

Kopolimerin elektrokimyasal davranışı, monomer içermeyen bir elektrolit çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında incelenmiştir. Polimer dört yükseltgenme (yaklaşık -0.31, 0.16 V, 0.37 V ve 0.86 V) ve dört indirgenme basamağına (yaklaşık -0.43, 0.12 V, 0.48 V ve 0.96 V) sahiptir (Bkz. Şekil 5.3(a)). İlk redoks çifti (-0.37 V) kopolimerin PEDOT bileşenine, diğer çiftler ise kopolimerin P1 kısmına atfedilebilir (Du ve Wang, 2003). Tarama hızı arttıkça akım doğrusal olarak artmıştır, bu da kopolimer filminin elektrot yüzeyine tutunduğunun yani gerçekleşen elektrokimyasal olayın difüzyon kontrollü olmadığını (Adsorpsiyon kontrollü) bir kanıttır (Bard ve Faulkner, 2001) (Bkz. Şekil 5.3(a) ve 5.3.(b)).

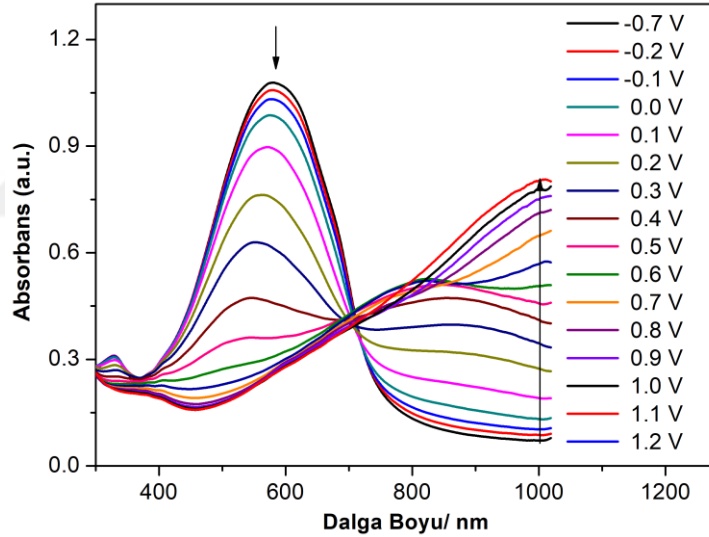


Şekil 5. 3. a) P(1-ko-EDOT)'un 20 mV^{-1} ile 120 mV^{-1} arasında (20 mVs^{-1} artışlarla değişen) farklı tarama hızlarında 0.1 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat/asetonitril içerisinde ITO çalışma elektrotu ve Ag tel elektroda karşı dönüşümlü voltogramı; (b) Anodik (i_{pa1} , i_{pa2} , i_{pa3} ve i_{pa4}) ve katodik (i_{pc1} , i_{pc2} , i_{pc3} ve i_{pc4}) pik akım değerlerinin tarama hızına karşı grafiği.

Diğer taraftan P(1-ko-EDOT)'un soğurma davranımı incelendiğinde, nötral halde 580 nm maksimum değere sahip bir soğurma sinyali gözlemlenmiştir. Bu değer PEDOT homopolimeri için 590 nm 'dir (Tütüncü ve ark., 2019), dolayısıyla yapıya P1 bileşeninin eklenmesi ile soğurma spektrumunun maksimumunda 10 nm 'lik bir maviye

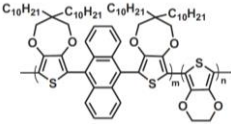
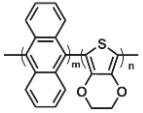
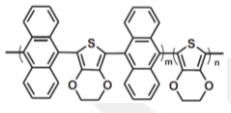
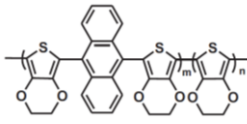
kayma (hipsokromik etki) gözlemlenmiştir (Bkz. Şekil 5.4). Bu beklenen bir durumdur, zira bu kopolimerin analogları genellikle 590 nm'nin altında maksimum soğurma sinyaline sahiptir (Bkz. Çizelge 5.1). Kopolimerin nötral haldeki soğurma spektrumundan bant aralığı 1.68 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer PEDOT'un bant aralığından (1.6 eV) (Tütüncü ve ark., 2019) biraz yüksektir, diğer taraftan bu kopolimerin başka analoglarının bant aralığından daha düşük veya daha yüksektir (Bkz. Çizelge 5.1).

Yükseltgenme ile beraber P(1-ko-EDOT)'un 580 nm dalga boyundaki soğurma bandının şiddeti azalmaya başlamış ve 850 nm'de yeni bir soğurma bandı oluşumu gözlemlenmiştir. Gerilim değeri arttıkça 580 nm dalga boyundaki sinyal neredeyse kaybolurken, 1000 nm civarında yeni bir soğurma bandı oluşmaya başlamıştır (Bkz. Şekil 5.4).



Şekil 5. 4. P(1-ko-EDOT)'un 0.1 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat/ asetonitril içinde ITO elektrot ve Ag tel elektroda karşı uygulanan farklı gerilimlerde spektroeletrokimyasal davranışı.

Çizelge 5. 1. P(1-ko-EDOT) ve analoglarının optoelektronik özellikleri

Polimer	λ_{\max} (nm)	% ΔT	t_s (s)	E_g^{opt} (eV)	Renk (Nötr/yüks.)	Ref.
	580 nm	49 (580 nm) 63 (1000 nm)	0.7	1.65	Lacivert/ Cam göbeği	**
	470 nm 507 nm	73 (507 nm)	2.3	*	Eflatun/ Mavi	Tao ve ark., 2012
	484 nm	23.4 (484 nm)	1.6	1.87	Menekşe/ Yeşil	Tao ve ark., 2016
	519 nm ^{***} 544 nm ^{***} 588 nm ^{***}	11(*)	2.1	1.58-1.59	Kırmızı/ Mavi	Yıldırım ve ark., 2008

* Mevcut Değil, Nötr/yüks.: Nötral/Yükseltgenmiş durum.

**Bu çalışmadaki söz konusu monomer ve kopolimere ait veriler.

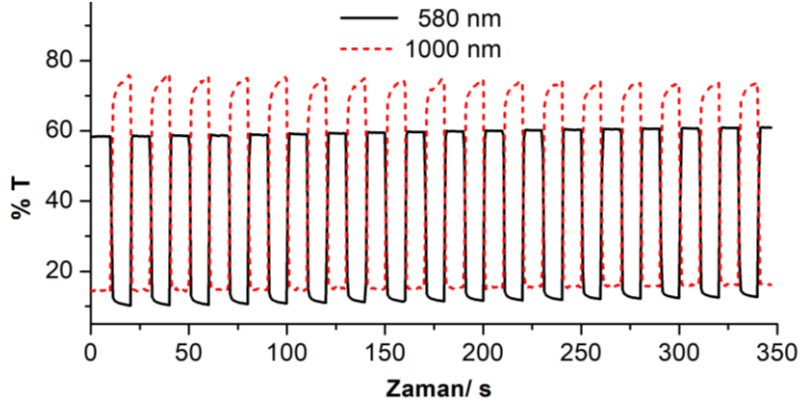
*** Bu çalışmada, aynı monomerleri farklı oranlarda içeren üç farklı kopolimer (EDOT ve monomerin kopolimerizasyonu üç farklı gerilimde denenerak elde edilen) için üç farklı maksimum dalga boyu verilmiştir.

P(1-ko-EDOT) nötr halde koyu laciverttir, yükseltgenme ile beraber rengi lacivertten cam göbeği rengine değişmektedir (Çizelge 5.2). PEDOT renkleri ise nötral halde opak mavi, yükseltgenmiş halde ise geçirgen açık mavidir. Nötral halde kopolimerin ve PEDOT'un soğurma spektrumlarının maksimumlarındaki (λ_{\max}) 10 nm'lik fark, her iki polimerin nötral hallerindeki renk farkının açıklanmasını sağlar.

Çizelge 5. 2. P(1-ko-EDOT)'un ITO elektrot üzerinde 0.1 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat/ asetonitril içerisinde p-katkılandırma sırasında elde edilen CIE renk ölçüm parametreleri ve bu parametrelere göre gözlemlenen renkler

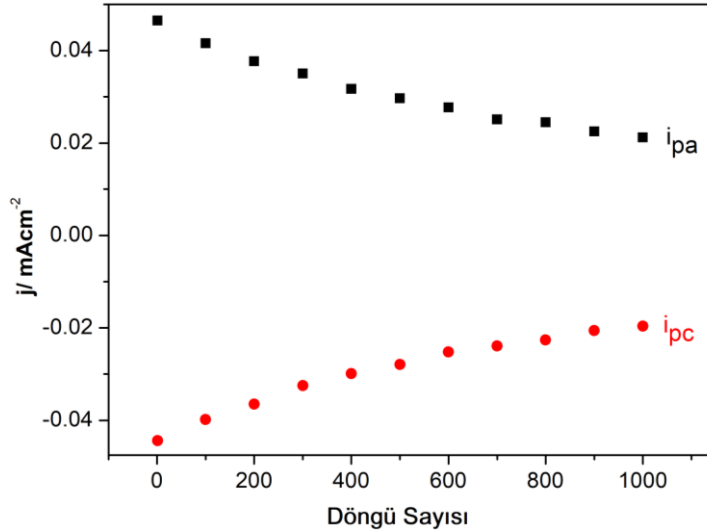
		UYGULANAN POTANSİYEL	-0.3 V	-0.2 V	-0.1 V	0.0 V	0.1 V	0.2 V	0.3 V	0.4 V	0.5 V	0.6 V	0.7 V	0.8 V	0.9 V	1.0 V	1.1 V
P(1-ko-EDOT)	KOLORİMETRİK ÖLÇÜM PARAMETRELERİ	L*	11.50	11.44	11.51	11.64	12.23	13.57	16.71	20.83	25.47	29.84	32.88	34.90	36.35	36.81	36.94
		a*	5.40	5.55	5.70	6.01	6.38	6.90	6.45	4.34	0.39	-4.33	-7.46	-9.63	-11.52	-11.45	-10.91
		b*	-8.36	-8.52	-8.90	-9.47	-10.11	-10.61	-9.86	-8.10	-6.47	-6.11	-6.82	-8.16	-9.09	-9.79	-10.45
	GÖZLENE SONUÇLAR																
PEDOT	KOLORİMETRİK ÖLÇÜM PARAMETRELERİ	L*	32.34	34.86	38.44	44.33	51.47	59.05	65.04	68.75	71.20	72.50	73.20	73.59	73.84	74.06	74.51
		a*	18.10	16.77	15.18	12.26	7.89	2.12	-3.02	-6.16	-7.90	-8.39	-8.26	-7.99	-7.78	-7.73	-7.70
		b*	-41.29	-39.12	-36.02	-30.84	-24.90	-19.85	-17.13	-16.54	-16.92	-17.42	-17.81	-17.84	-17.67	-17.34	-17.00
	GÖZLENE SONUÇLAR																

P(1-ko-EDOT)'un kronoamperometrik ölçümü beraberinde geçirgenlik davranımı incelenmiştir. Bu ölçümlere dayanan veriler sonucunda, polimerin yüzde geçirgenliği 580 nm'de % 49 ve 1000 nm'de % 63 olarak bulunmuştur (Bkz. Şekil 5.5). Kopolimerin maksimum soğurma yaptığı dalga boyunda (580 nm'de), cevap süresi ve renk verimi ise sırasıyla 0.7 s ve $142 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak hesaplanmıştır. Analoglarına kıyasla, P(1-ko-EDOT) oldukça kısa cevap süresine sahiptir ve bu sebeple elektrokromik uygulamalar için uygun olduğu söylenebilir (Bkz. Çizelge 5.1).



Şekil 5. 5. P(1-ko-EDOT)'un, ITO elektrot üzerinde, 0.1 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat/ asetonitril içerisinde -0.7 V ve 1.2 V gerilim aralığında 10 s anahtarlama periyodu ile 580 nm ve 1000 nm'de kinetik ölçümleri.

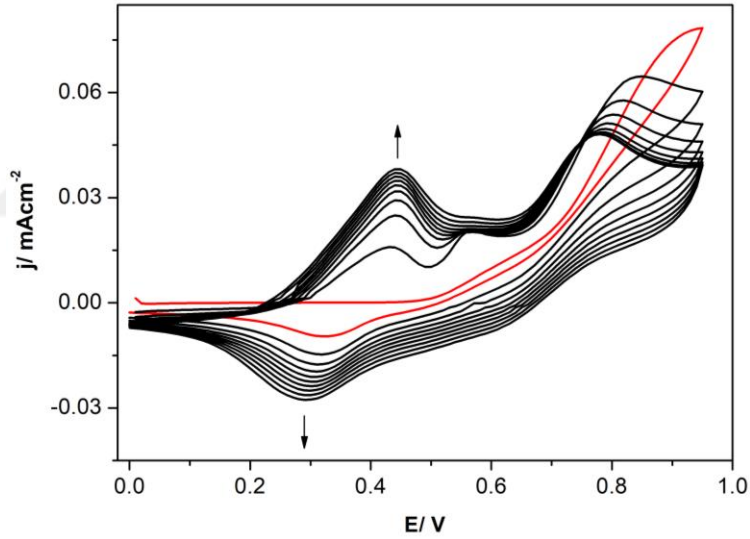
Kopolimerin elektrokimyasal kararlılığı, normal atmosfer koşulları altında (inert bir gazla reaksiyon çözeltisi ve/ veya atmosferi süpürülmeden) incelenmiştir. P (1-ko-EDOT)' un, 1000 döngü sonunda, akım değişimine göre elektroaktivitesinin % 49'unu koruduğu gözlenmiştir (Bkz. Şekil 5.6).



Şekil 5. 6. ITO elektrot yüzeyindeki P(1-ko-EDOT)'un 0.1 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat/ asetonitril içerisinde normal atmosfer şartlarında Ag tel elektroda karşı 100 mVs^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltametriyle elektrokimyasal dayanımının incelenmesi.

5.2. Ditiyenosilol Tabanlı Elektrokromik Polimerin Sentezi ve Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi

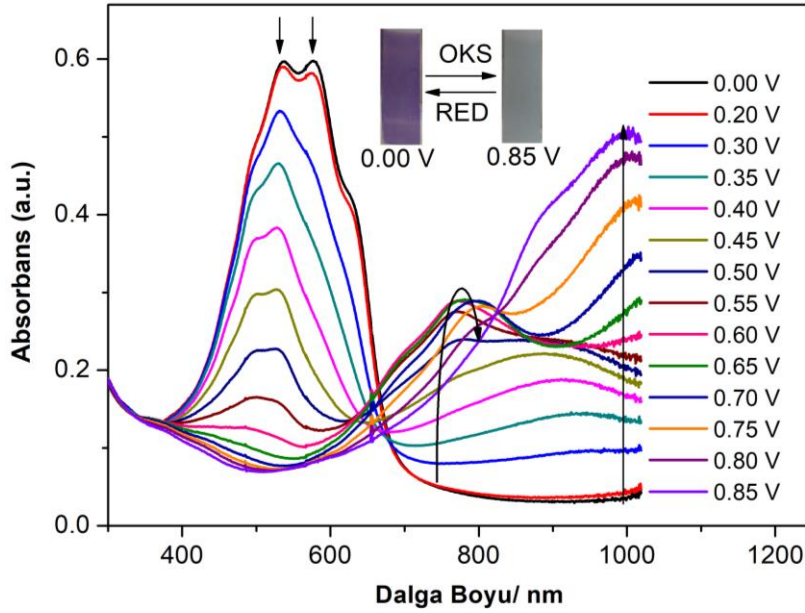
Monomer 2'nin hem redoks davranımını incelemek ve hem de elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmek için 0.1 M LiClO₄ elektroliti içeren DCM/ACN karışımı (h: h; 1:1) içerisinde dönüşümlü voltametri alınmıştır. Şekil 5.7'de gösterildiği gibi, 0.9 V'da tersinir olmayan bir yükseltgenme sinyali görülmüştür ve polimerizasyon da bu yükseltgenme geriliminde gerçekleştirilmiştir. Monomerin tekrarlayan dönüşümlü voltametri alındığında, 0.37 V değerli yarı hücre gerilimine sahip yeni sinyallerin oluşumu ve bu sinyallerin akım yoğunluklarının her bir döngüde artışı gözlemlenmiştir; bu durum elektrot yüzeyinde elektroaktif bir polimerin oluşumunun göstergesidir (Bkz. Şekil 5.7).



Şekil 5. 7. 1.5×10^{-3} M monomer 2'nin P2 oluşturmak üzere 0.1 M LiClO₄/ DCM: ACN (1: 1; v: v) elektrolit çözeltisi içerisinde 100 mV/ s tarama hızında Ag tel elektroda karşı tekrarlayan dönüşümlü voltametri.

Elektropolimerizasyon tamamlandıktan sonra polimer kaplı çalışma elektrodu, elektrot yüzeyindeki polimer filminden reaksiyona girmemiş monomer ve oligomerik türlerin uzaklaştırılması için monomer ve elektrolit içermeyen polimerizasyon çözeltisi (ACN ve DCM karışımı) ile yıkanmıştır. Polimer filmini alıştırmak için, polimerin 0.1

P2 polimerinin soğurma spektrumu incelendiğinde Şekil 5.9'dan görülebileceği gibi, 536 nm ve 577 nm'de $\pi-\pi^*$ geçişine atfedilen iki absorpsiyon bandına sahiptir ve optik bant aralığı, 577 nm maksimum dalga boyu baz alınarak, 1.83 eV olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değerler (hem $\pi-\pi^*$ soğurma bandı hem de bant aralığı) hem bitiyofenle hem de diğer ditiyenosilol türevleri ile uyum içerisindedir (Bkz. Çizelge 5.4). Yükseltgenme ile beraber söz konusu soğurma bantlarının şiddeti azalırken 780 nm civarında yeni bir bant oluşmaya başlar, bu da yük taşıyıcılarının (polaronlar) oluşumunun bir göstergesidir. Yükseltgenme gerilimi arttırıldıkça polaronların oluşumunu gösteren soğurma bandının şiddeti artmaya devam eder ve bir maksimuma ulaşır. Bu noktadan sonra polaron bantlarının şiddeti azalırken, 950 nm'nin ötesinde bipolaronlara ait soğurma sinyali oluşmaya başlar (Bkz. Şekil 5.9).

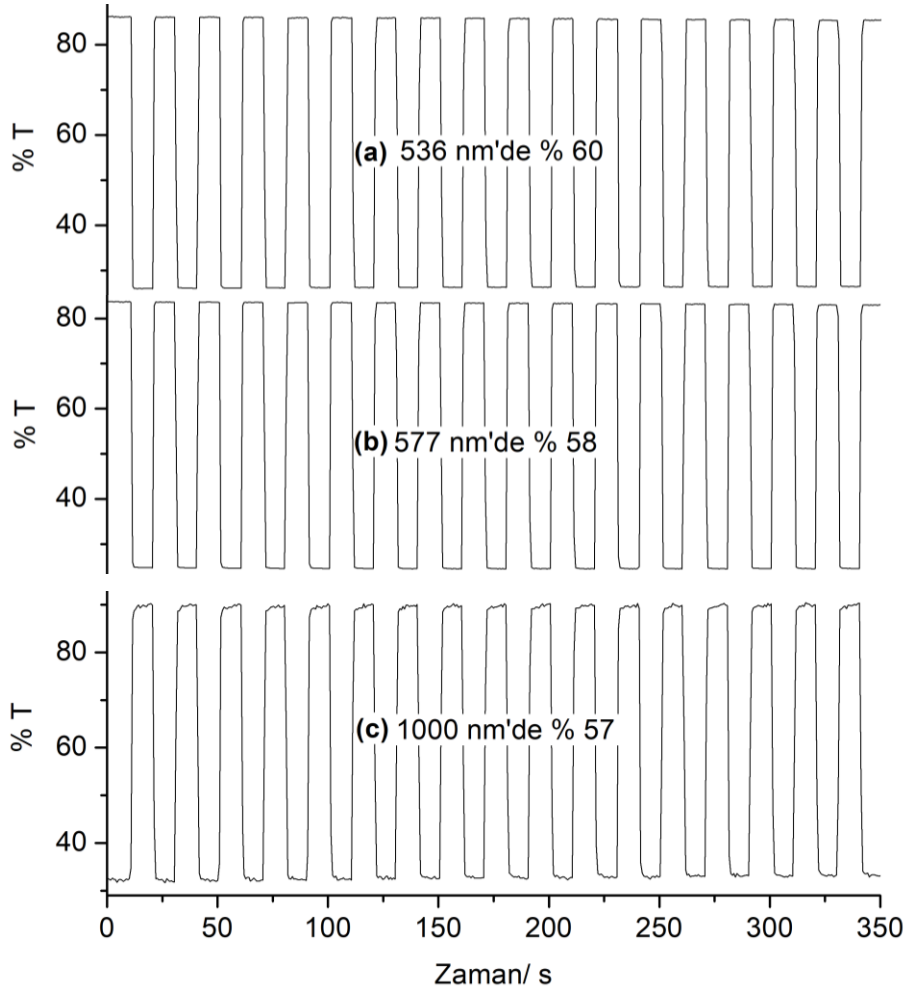


Şekil 5. 9. ITO elektrotu üzerine kaplanmış olan P2'nin 0.1 M LiClO₄/ ACN elektrolit çözeltisi içerisinde Ag tel elektroda karşı 0.0 V ile 0.85 V arasında spektroeletrokimyasal davranımı.

P2'nin HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla -4.2 eV ve -2.37 eV olarak hesaplanmıştır. P2'nin LUMO değeri (-2.37 eV), PProDOT-C10'unki (-2.83 eV) ile karşılaştırıldığında P2'ninki daha düşüktür, bu durum elektron verici ve elektron alıcı birimler arasındaki molekül içi yük transferi ile açıklanabilir. Diğer ditiyenosilol tabanlı

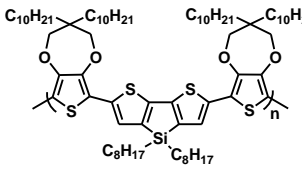
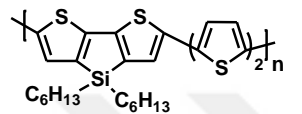
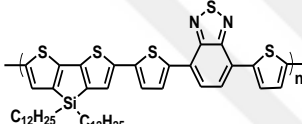
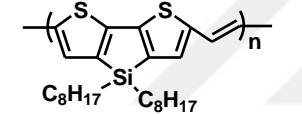
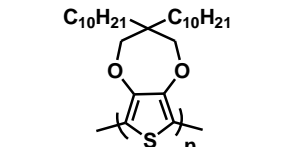
polimerler içerisinde P2, en düşük LUMO ve HOMO seviyesine sahiptir (Bkz. Çizelge 5.4)

Öte yandan, P2 elektrokromik cihazlarda kullanılabilmesine olanak sağlayacak yüksek optik zıtlık, renk verimi ve hızlı cevap süresi gibi özelliklere sahiptir. Örneğin, 536 nm'de % 60 ($501 \text{ cm}^2 / \text{C}$ renk verimi ve 0.65 s cevap süresi ile), 577 nm'de % 58 ($504 \text{ cm}^2 / \text{C}$ renk verimi ve 0.69 s cevap süresi ile) ve 1000 nm'de %57 (1.2 s cevap süresi ile) optik geçirgenliğe sahiptir (Bkz. Şekil 5.10).



Şekil 5. 10. P2 polimerinin ITO elektrot üzerinde 0.1 M LiClO_4 /asetonitril içerisinde Ag tel referans elektroda karşı potansiyostat ve UV-vis spektrofotometresiyle, 0.0 V ile 0.85 V arasında 10 s'lik anahtarlama periyoduyla, gerçekleştirilen kinetik ölçümleri: (a) 536 nm, (b) 577 nm ve (c) 1000 nm dalga boyları için veriler.

Çizelge 5. 4. P2'nin ve bazı analoglarının spektroeletrokimyasal verileri

Polimer	λ_{\max} , nötr (nm)	% ΔT	CE (cm^2/C)	t_s (s)	E_g^{opt} (eV)	HOMO/ LUMO	Ref.
	536 577	60 58	501* 504*	0.65 0.69	1.83	-4.2** -2.37**	****
	545	-	-	-	1.9	-	(Usta ve ark., 2006)
	644	-	-	-	1.83	-5.02 -3.19	(Huo ve ark., 2009)
	602	-	-	-	1.75	-5.28*** -3.53***	(He ve ark., 2010)
	571 622	71.5 73	306	0.6	1.82	-4.65 -2.83	(Atak ve ark., 2011)

* Bu değerler toplam optik yoğunluk değişiminin % 95'ine göre hesaplanır.

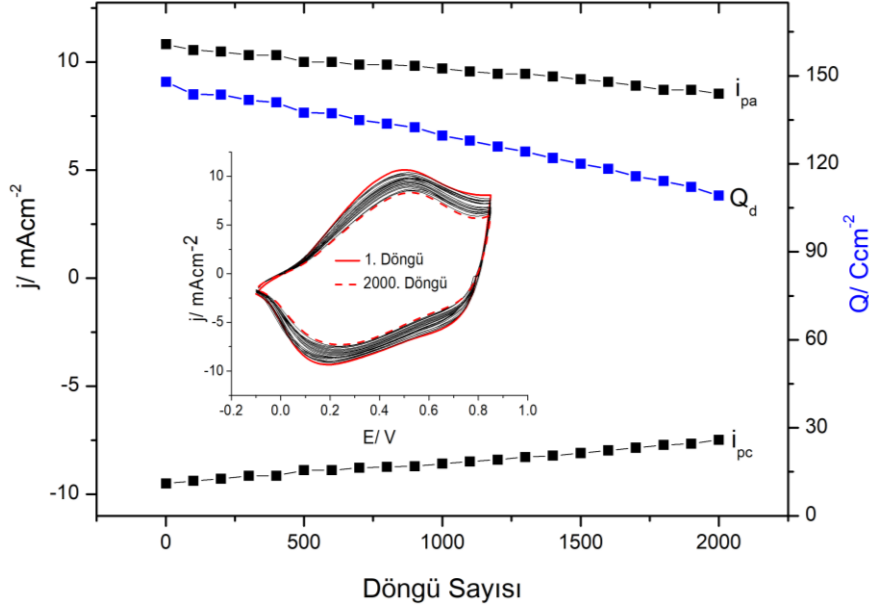
** Fc / Fc + 'nin oksidasyon başlangıç değeri, 0.50 V vs Ag tel referans elektrotu olarak hesaplandı ve sonuç olarak başlangıç değerleri HOMO ve P1'in LUMO seviyeleri Fc / Fc'ye göre hesaplandı.

*** Bu çalışmada Denklem 1'deki 4.8 veri 4.7 olarak alınmıştır. Ortak zemin bulmak için bu polimerin verilerinin orijinal sonuçlarına 0.1 eklenir.

**** Bu çalışmadaki P2 polimerine ait verilerdir.

Açık hava koşulları altında elektrokimyasal dayanımın yüksek olması elektrokromik polimerlerin ileri teknolojik uygulamaları açısından önemli bir özelliktir. Bu amaçla, P2 polimeri herhangi bir inert gaz ortamdan geçirilmeden veya elektrolit çözeltisi inert gaz ile süpürülmeden, redoks gerilimleri arasında anahtarlanmıştır. Şekil 5.11'den görülebileceği gibi her bir redoks seviyesine 5 s maruz bırakılan polimerin her 100 anahtarlama bir dönüşümlü voltametri alınmıştır. Polimer filminin depolanan

yüke göre elektrokimyasal kararlılığının % 74'ünü, akım yoğunluğu değişimine göre ise % 79'unu koruduğu görülmüştür.



Şekil 5. 11. ITO üzerine kaplanmış olan P2'nin normal atmosfer koşullarındaki elektrokimyasal kararlılık testi; Q_d : depolanan yük, i_{pa} : anodik pik akımı, i_{pc} : katodik pik akımı. İç resim: Kararlılık testine başlamadan önce ve her 100 anahtarlama sonrasında P2'nin 0.1 M LiClO₄/ ACN içerisinde 80 mV s⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltametri (her bir anahtarlama -0.1 V ve 0.85 V arasında yapılmış ve P2 bu gerilimlere 5 s boyunca maruz bırakılmıştır).

P2'nin tetrahidrofur, diklorometan ve kloroform gibi organik çözücülerde çözüldüğü görülmüştür. Öte yandan, tetrahidrofur içerisinde çözülmüş olan P2'nin 480 nm dalga boyunda uyarıldığında, 585 nm dalga boyunda fuşya renginde ışıdığı gözlemlenmiştir. Soğurma ve emisyon spektrumları arasındaki Stoke kayması 105 nm olarak hesaplanmıştır (Bkz. Şekil 5.12). Bu farkın, P2'nin optoelektronik ve biyo uygulamalarda (örneğin kanser hücrelerinin görüntülenmesi) kullanılabilmesi açısından yeterince büyük bir değer olduğu söylenebilir.

Tetrahidrofur içindeki çözülmüş olan P2'nin floresans kuantum verimini (QY) ölçmek için, mutlak etanolde çözülmüş Rhodamine 6G (QY=0.95) standart olarak kullanılmış ve aşağıdaki formüle ("Eş. 5.1") göre hesaplamalar yapılmıştır (Lakowicz, 1999).

$$QY_N = QY_R (F_N/F_R) (A_R/A_N) (n_N/n_R)^2 \quad (5.1)$$

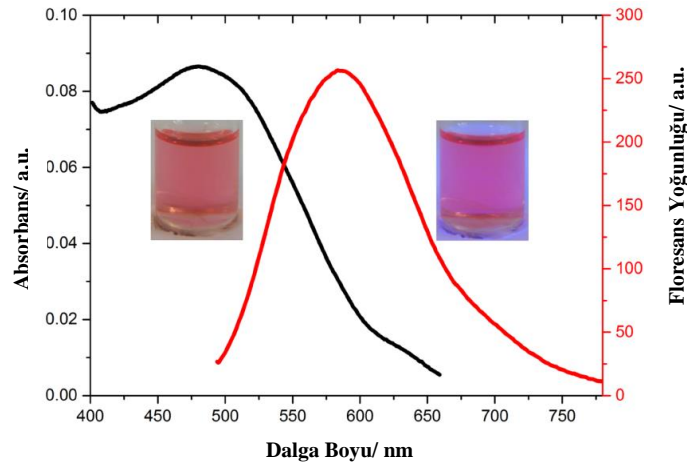
n: Kırılma indisi

A: Uyarılmanın yapıldığı dalga boyundaki soğurmanın optik yoğunluğu

F: Emisyonun optik yoğunluğu

R ve N alt simgeleri ise referansı ve numuneyi ifade eder

P2'nin floresans kuantum verimi, yapılan deneysel çalışma ve hesaplamalarla, 0.14 olarak bulunmuştur.



Şekil 5. 12. P2'nin tetrahidrofuran içindeki soğurma (siyah) ve emisyon (kırmızı) spektrumları. İçindekiler: Toluene içerisinde çözülmüş haldeki P2 polimerinin renkleri; gün ışığı altında (solda) ve UV ışığı altında 365 nm'de (sağda).

6. SONUÇ

Genel olarak beklendiği gibi antrasen ve ditiyenosilol yapılarına ProDOT'un eklenmesi, elde edilen polimerin optoelektronik özelliklerini değiştirdi ve çoğu nokta da iyileştirdi. Bu noktada her iki polimerin sonuçları ayrı başlıklar altında aşağıda sunulmuştur.

Antrasen ve ProDOT tabanlı kopolimer için;

- P(1-ko-EDOT) kopolimeri EDOT ve 9,10-bis(3,3-didesil-3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksefin-6-il)antrasenden elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir.
- Kopolimerin elektrokromik özellik gösterdiği ve renginin lacivert tonlarından cam göbeğinin tonlarına değiştiği gözlemlenmiştir. Bu değişim sırasında ölçülen renk verimi $142 \text{ cm}^2/\text{C}$.
- P(1-ko-EDOT)'un cevap süresi 0.7 s olarak bulunmuştur. Bu süre, elektrokromik uygulamalar açısından oldukça uygun bir cevap süresi olduğundan, bu malzemenin uygulamada kullanılabilir olabileceği düşünülmektedir. Fakat bu uygulamayı engelleyeceği düşünülen tek durum, malzemenin kararlılığının nispeten az olmasıdır: Kopolimer 1000 döngü sonunda kararlılığının % 49'unu korumuştur.

Ditiyenosilol ve ProDOT tabanlı polimer için;

- Yeni ditiyenosilol tabanlı floresans, elektrokromik ve çözünür polimer sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.
- Elektrokimyasal olarak kararlı olan elektrokromik polimerin (P2), nötral halde lacivert ve yükseltgenmiş halde transparan cam göbeği renginde olduğu görülmüştür.
- P2'nin bant aralığı 577 nm maksimum dalga boyu referans alınarak 1.83 eV olarak bulunmuştur.
- P2 nötral halden yükseltgenmiş hale geçerken % 60 optiksel zıtlığa ve $501 \text{ cm}^2/\text{C}$ 'luk renk verimine sahiptir.
- Geniş bir Stoke kaymasına sahip olan P2, 585 nm dalga boyunda fuşya renginde ışımaktadır.
- P2 polimerinin hem elektrokromik hem de floresans özellikleri göz önünde bulundurulduğunda biyo- ve elektro-optik uygulamalarda kullanılmaya uygun bir malzeme olacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Amb, C. M., Beaujuge, P. M., Reynolds, J. R., 2010. Spray-processable blue-to-highly transmissive switching polymer electrochromes via the donor–acceptor approach. *Adv. Mater.*, **22** (6): 724-728.
- Atak, S., İcli Ozkut, M., Onal, A. M., Cihaner, A., 2011. Soluble alkyl substituted poly (3, 4-propylenedioxy-selenophene) s: A new platform for optoelectronic materials. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49** (20): 4398–4405.
- Bao, Z., Lovinger, A. J., 1999. Soluble regioregular polythiophene derivatives as semiconducting materials for field-effect transistors. *Chem. Mater.*, **11** (9): 2607-2612.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., 2001. Bulk Electrolysis Method, Chap. 11. *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, America. 455.
- Beaujuge, P. M., Ellinger, S., Reynolds, J. R., 2008. The donor–acceptor approach allows a black-to-transmissive switching polymeric electrochrome. *Nature Materials*, **7** (10): 795-799.
- Bereket, G., Hür, E., Şahin, Y., 2005. Electrodeposition of polyaniline, poly(2-iodoaniline) and poly(aniline-co-2-iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel. *Applied Surface Science*, **252**: 1233-1244.
- Bhola, R., Payamyar, P., Murray, D. J., Kumar, B., Teator, A. J., Schmidt, M. U., Hammer, S. M., Saha, A., Sakamoto, J., Schlüter, A. D., King, B. T., 2013. A Two-Dimensional Polymer from the Anthracene Dimer and Triptycene Motifs. *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (38): 14134–14141.
- Camaioni, N., Tinti, F., Esposti, A. D., Righi, S., Usluer, O., Boudiba, S., Egbe, D. A. M., 2012. Electron and hole transport in an anthracene-based conjugated polymer. *Applied Physics Letters*, **101** (5): 053302 (1-3).
- Chandrasekhar, P., 1999. Basic Characteristics of CPs, Doping and Structure, Chap. 1. *Conducting Polimer, Fundamentals and Applications A Practical Approach*. Kluwer Academic Publishers. London. 27.
- Chandrasekhar, P., 1999. Basic Voltammetric Parameters and Information of Interest, Chap 4. *Conducting Polimer, Fundamentals and Applications A Practical Approach*. Kluwer Academic Publishers. London. 81.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., MacDiarmid, A.G., 1977. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, **39** (17): 1098-1101.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., MacDiarmid, A.G., 1978. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, **40** (22): 1472.
- Cihaner, A., 2004. *Electrochemical Synthesis of Crowned Conducting Polymers: Nature of Radical Cations in Polymerization and Mechanism of Conductivity* (doktora tezi, basılmış). ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çankaya, Ankara.
- Çelikkilek, Ö., İcli-Özkut, M., Algı, F., Önal, A. M., Cihaner, A., 2012. Donor–acceptor polymer electrochromes with cyan color: Effect of alkyl chain length on doping processes. *Organic Electronics*, **13** (1): 206-213.
- Dai, L., 2004. *Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications* (Editor: B. Derby). Springer. London. 45.

- Damme, J. V., Prez, F. D., 2018. Anthracene-containing polymers toward high-end applications. *Progress in Polymer Science*, **82**: 92-119.
- Dey, T., Invernale, M. A., Ding, Y., Buyukmumcu, Z., Sotzing, G. A., 2011. Poly(3,4-propylenedioxythiophene)s as a single platform for full color realization. *Macromolecules*, **44** (8): 2415–2417.
- Du, X., Wang Z., 2003. Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films. *Electrochimica Acta*, **48** (12): 1713-1717.
- Esencan Türkaslan, B., 2006. *İletken Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi Ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmış). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Fan, B., Qu, L., Shi, G., 2005. Electrochemical polymerization of anthracene in boron trifluoride diethyl etherate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **575** (2): 287-292.
- Freeman, D. M. E., Minotto, A., Duffy, W., Fallon, K. J., McCulloch, I., Cacialli, F., Bronstein, H., 2016. Highly red-shifted NIR emission from a novel anthracene conjugated polymer backbone containing Pt(II) porphyrins. *Polym. Chem.*, **7** (3): 722-730.
- Galand, E. M., Mwaura, J. K., Argun, A. A., Abboud, K. A., McCarley, T. D., Reynolds, J. R., 2006. Spray processable hybrid 3,4-propylenedioxythiophene: phenylene electrochromic polymers. *Macromolecules*, **39** (21): 7286-7294.
- Gaupp, C. L., Welsh, D. M., Rauh, R. D., Reynolds J. R., 2002a. Composite Coloration Efficiency Measurements of Electrochromic Polymers Based on 3,4-Alkylenedioxythiophenes. *Chem. Mater.*, **14**: 3964-3970.
- Gaupp, C. L., Welsh, D. M., Reynolds, J. R., 2002b. Poly(ProDOT-Et₂): A High-contrast, high-coloration efficiency electrochromic polymer. *Macromol. Rapid Commun.*, **23** (15): 885–889.
- Gökçe, G., İçli Özkut, M., 2018. An indolocarbazole based yellow-to-cyan soluble electrochromic polymer. *Org. Elect.*, **52**: 317-322.
- Gökçe, G., Karabay, B., Cihaner, A., İçli Özkut, M., 2017a. [1, 2, 5] thiadiazolo [3, 4-g] quinoxaline acceptor-based donor–acceptor–donor-type polymers: Effect of strength and size of donors on the band gap. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **55**: 3483–3493.
- Gökçe, G., Karabay, B., Cihaner, A., İçli Özkut, M., 2017b. From Narrow to Narrower: A Very Low Band Gap [1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline-Based Donor-Acceptor-Donor Type Electrochromic Polymer. *Journal of The Electrochemical Society*, **164** (4): G50-G53.
- Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J. R., 2000. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future. *Adv. Mater.*, **12**: 481-494.
- Groenendaal, L., Zotti, G., Aubert, P.-H., Waybright, S.M., Reynolds, J.R., 2003. Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives. *Adv. Mater.*, **15**: 855-879.
- Han, H., Zhao, W., Song, J., Li, C., Wang, H., 2013. Selectivity of Br/Li exchange and deprotonation of 4,4'-dibromo- 3,3'-bithiophene for synthesis of symmetrical and unsymmetrical dithienoheteroaromatic rings. *J. Org. Chem.*, **78** (6): 2726–2730.

- Havinga, E. E., Ten Hoeve, W., Wynberg, H., 1992. A new class of small band gap organic polymer conductors. *Polymer Bulletin*, **29**: 119.
- He, Y., Zhao, G., Zhang, M., Min, J., Li, Y., 2010. Synthesis and characterization of low bandgap poly(dithienosilole vinylene) derivatives. *Synth. Met.*, **160** (9-10): 1045–1049.
- Huo, L., Chen, H.-Y., Hou, J., Chen T. L., Yang, Y., 2009. Low band gap dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole-containing polymers, synthesis, characterization and photovoltaic application. *Chem. Commun.*, **37**: 5570–5572.
- İçli, M., Pamuk, M., Algi, F., Önal, A. M., Cihaner, A., 2010. Donor–acceptor polymer electrochromes with tunable colors and performance. *Chem. Mater.*, **22** (13): 4034-4044.
- İçli Özkut, M., 2011. *Color Engineering of π -Conjugated Donor Acceptor Systems: The Role of Donor and Acceptor Units on the Neutral State Color* (doktora tezi, basılmış). ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çankaya, Ankara.
- İçli Özkut, M., Öztaş, Z., Algi, F., Cihaner, A., 2011. A Neutral State Yellow to Navy Polymer Electrochrome with Pyrene Scaffold. *Org. Elec.*, **12** (9): 1505-1511.
- İçli Özkut, M., Pamuk Algi, M., Öztaş, Z., Algi, F., Önal, A. M., Cihaner A., 2012. Members of CMY Color Space: Cyan and Magenta Colored Polymers Based on Oxadiazole Acceptor Unit. *Macromolecules*, **45** (2): 729-734.
- İçli, M., Pamuk, M., Algi, F., Önal, A. M., Cihaner, A., 2010. Donor–Acceptor Polymer Electrochromes with Tunable Colors and Performance. *Chem. Mater.*, **22** (13), 4034-4044.
- Lakowicz, J. R., 1999. Instrumentation for fluorescence spectroscopy, 2. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, *Kluwer*. Academic/Plenum, New York, 52.
- Liang, Z., Zhang, Y., Sourı, M., Luo, X., Boehm, A. M., Li, R., Zhang, Y., Wang, T., Kim, D.Y., Mei, J., Marder S. R., Graham K. R., 2018. Influence of dopant size and electron affinity on the electrical conductivity and thermoelectric properties of a series of conjugated polymers. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**: 16495-16505.
- Kavak, E., Us, C. N., Yavuz, E., Kivrak, A., İçli Özkut, M., 2015. A Camouflage Material: p- and n-Type Dopable Furan Based Low Band Gap Electrochromic Polymer and Its EDOT Based Copolymer. *Electrochimica Acta*, **182**: 537-543.
- Kim, S. H., Kim, D., Lee, S. E., Kim, Y. K., Yoon, S. S., 2007. Bianthracene derivatives containing fluorene and diarylamine groups for blue organic light-emitting diode. *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, **653** (1): 226-232.
- Ko, S., Choi, H., Kang, M.-S., Hwang, H., Ji, H., Kim, J., Ko, J., Kang, Y., 2010. Silole-spaced triarylamine derivatives as highly efficient organic sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSSCs), *J. Mater. Chem.*, **20** (12): 2391-2399.
- Krische, B., Zagorska, M., 1989. The polythiophene paradox. *Synth. Met.*, **28**: 263-268.
- Li, Y., Hou, J., 2008. Major Classes of Conjugated Polymers and Synthetic Strategies, Chap. 6. *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices* (Editor: S. S. Sun; L. R. Dalton). CRC Press, America. 188.
- Malhotra, B. D., 2002. Charge Transport in Conjugated Polymers, Chap. 1. *Handbook of Polymers in Electronics*. Rapra Technology Limited, United Kingdom. 3.
- Mishra, S. P., Sahoo, R., Ambade, A. V., Contractor, A. Q., Kumar, A., 2004. Synthesis and characterization of functionalized 3,4-propylenedioxythiophene and its derivative, *J. Mater. Chem.*, **14**: 1896-1900.

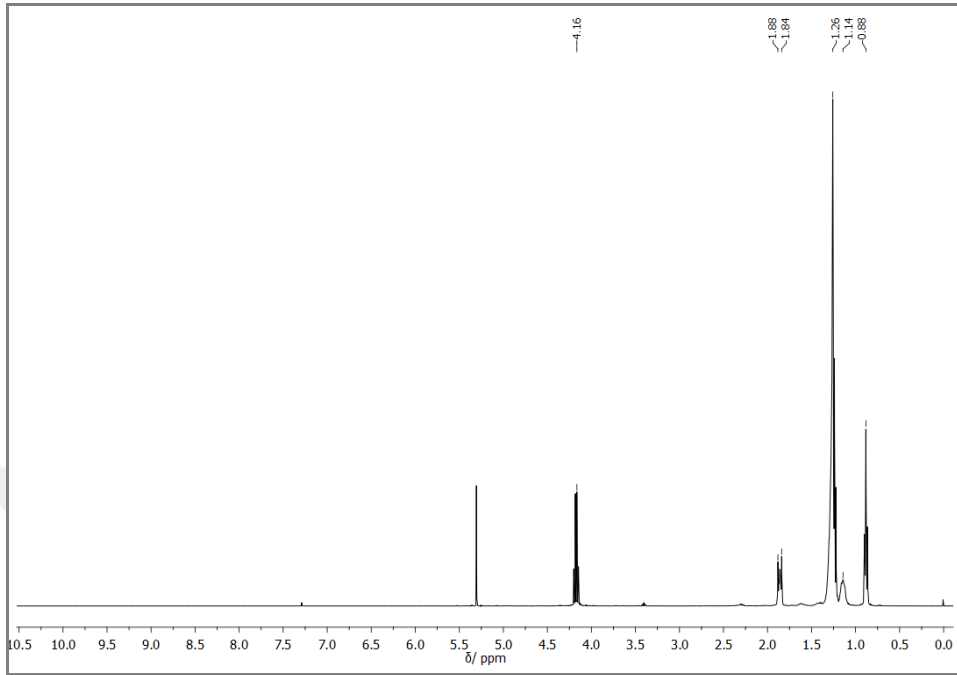
- Monk, P. M. S., Mortimer, R. J., Rosseinsky D. R., 2007. Optical effects and quantification of colour, 4. *Electrochromism and Electrochromic Devices*. Cambridge University Press, New York. 67.
- Ohshita, J., Kai, H., Takata, A., Iida, T., Kunai, A., Ohta, N., Komaguchi, K., Shiotani, M., Adachi, A., Sakamaki, K., Okita, K., 2001. Effects of conjugated substituents on the optical, electrochemical, and electron-transporting properties of dithienosiloles, *Organometallics*, **20** (23): 4800-4805.
- Rauh, R. D., Cogan, S. F., 1988. Couter electrodes in transmissive electrochromic light modulators. *Solid State Ionics*, **28-30**: 1707-1714.
- Saçak, M., 2002. Giriş, 1. *Polimer Kimyası*. 1. Gazi Kitapevi, ANKARA. 3.
- Sarı, F., 2013. *Elektrokromik Uygulamalarda Kullanılabilecek Diaminobenzo [C]Sinnolin-5-Oksit Temelli Yeni Polimer ve Polimer Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu* (yüksek lisans tezi, basılmış). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Shi, Y., Cardoso, R. M., Nostrum, C. F. Van., Hennink, W. E., 2015. Anthracene functionalized thermosensitive and UV crosslinkable polymeric micelles. *Polym. Chem.*, **6** (11): 2048-2053.
- Shin, W. S., Kim, M. K., Jin, S. H., Shim, Y. B., Lee, J. K., Lee, J. W., Gal, Y. S., 2006. Synthesis and characterization of regiosymmetric poly(3,4-propylenedioxythiophene) derivative. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **444** (1): 129-135.
- Tao, Y., Zhang, K., Zhang, Z., Cheng, H., Jiao, C., Zhao, Y., 2016. Synthesis, characterizations and electrochromic properties of polymers based on functionalized anthracene. *Chemical Engineering Journal*, **293**: 34-43.
- Tao, Y., Zhang, Z., Xu, X., Zhou, Y., Cheng, H., Zheng, W., 2012. Facile and economical synthesis of high-contrast multielectrochromic copolymers based on anthracene and 3,4-ethylenedioxythiophene via electrocopolymerization in boron trifluoride diethyl etherate. *Electrochimica Acta*, **77**: 157-162.
- Tourillon, G., Gamier, F., 1983. Effect of Dopant on the Physicochemical and Electrical Properties of Organic Conducting Polymers and Laboratoire de Photochimie Solaire. *J. Phys. Chem.*, **87**: 2289-2292.
- Tsai, J.-H., Chueh, C.-C., Lai, M.-H., Wang, C.-F., Chen, W.-C., Ko, B.-T., Ting, C., 2009. Synthesis of new indolocarbazole-acceptor alternating conjugated copolymers and their applications to thin film transistors and photovoltaic cells. *Macromolecules*, **42** (6): 1897-1905.
- Turbiez, M., Frere, P., Blanchard, P., Roncali, J., 2000. Mixed π -conjugated oligomers of thiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). *Tetrahedron Letters*, **41** (29): 5521-5525.
- Tütüncü, E., İçli Özkut, M., Balcı, B., Berk, H., Cihaner A., 2019. Electrochemical and Optical Characterization of a Multielectrochromic Copolymer Based on 3, 4-Ethylenedioxythiophene and Functionalized Dithienylpyrrole Derivative. *European Polymer Journal*, **110**: 233-239.
- Us, C. N., İçli Özkut, M., 2016. Expanding the realm of soluble narrow band gap polymers with a benzobisthiadiazole derivative. *Macromolecules*, **49**: 3009-3015.
- Usta, H., Lu, G., Facchetti, A., Marks, T. J., 2006. Dithienosilole- and dibenzosilole-thiophene copolymers as semiconductors for organic thin-film transistors. *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (28): 9034-9035.

- Yılmaz, M., 2010. *Poli-[N-(Ferrosenilmetil)-M-Fenilendiamin]'in Sentezi, Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmış). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuklu, Konya.
- Yıldırım, A., Tarkuç, S., Ak, M., Toppare, L., 2008. Syntheses of electroactive layers based on functionalized anthracene for electrochromic applications. *Electrochimica Acta*, **53** (14): 4875-4882.

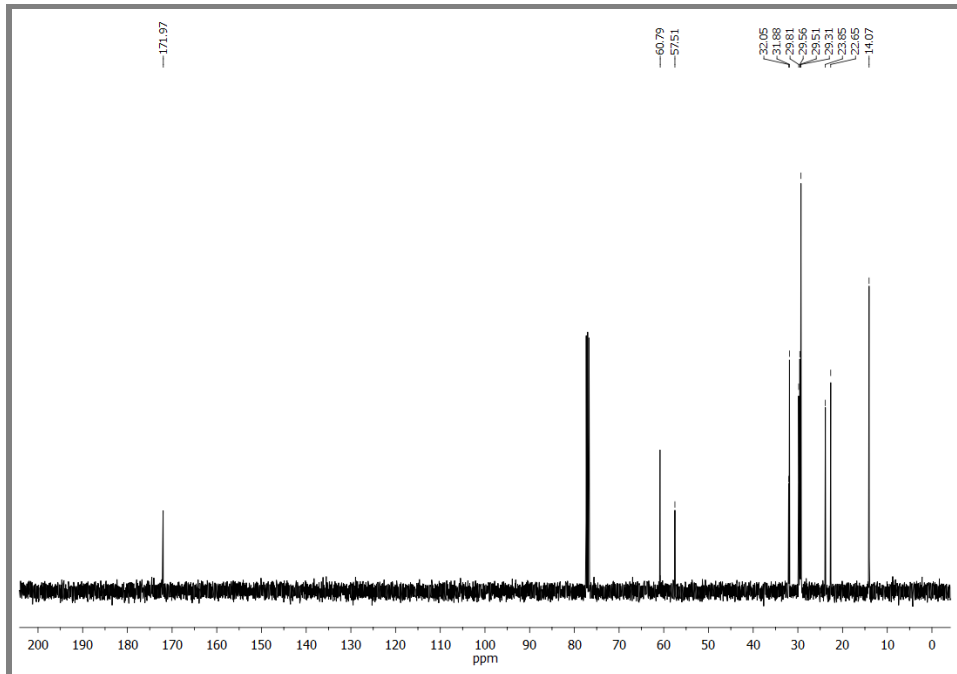




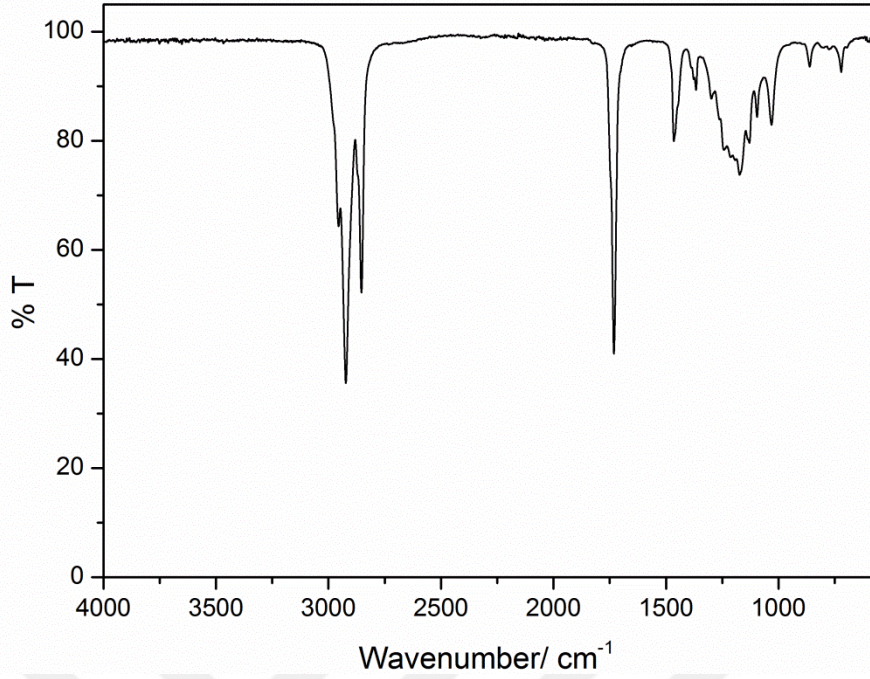
EKLER



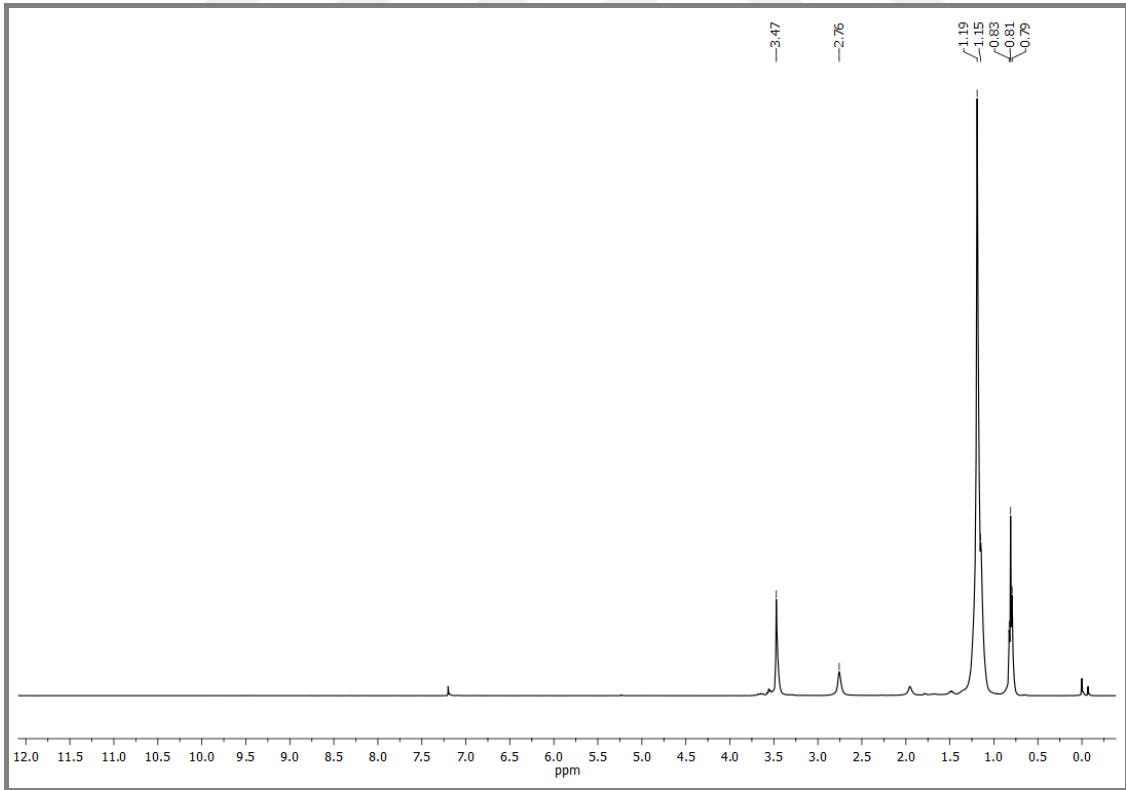
Ek 1. 4'ün d-CHCl_3 içerisinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

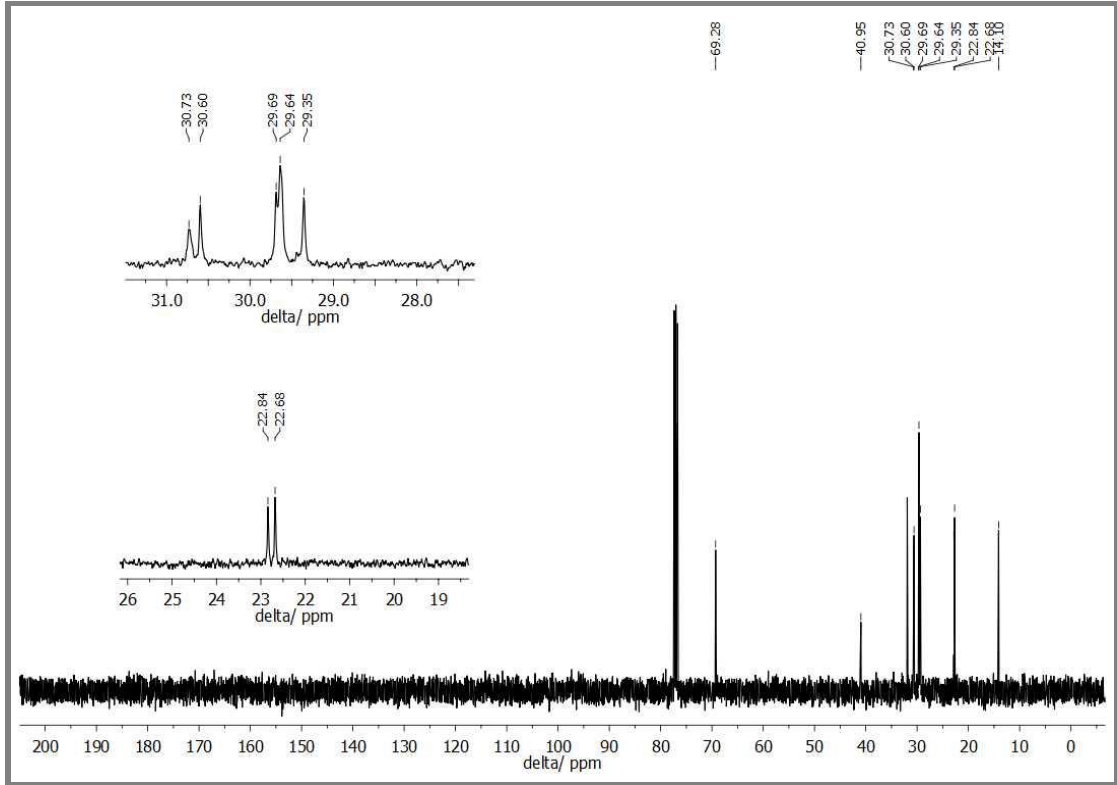


Ek 2. 4'ün d-CHCl_3 içerisinde $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

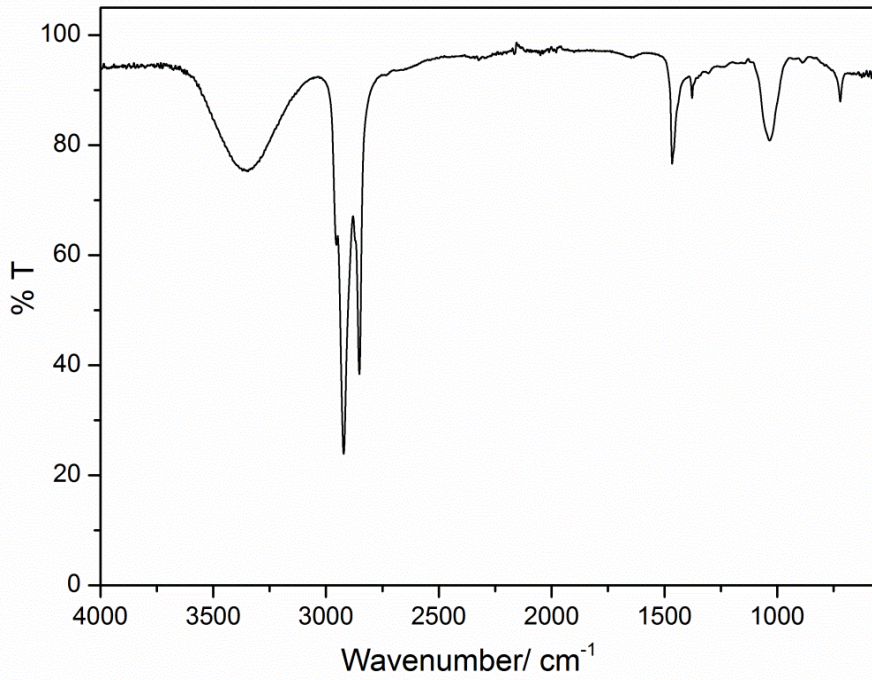


Ek 3. 4'ün FTIR spektrumu.

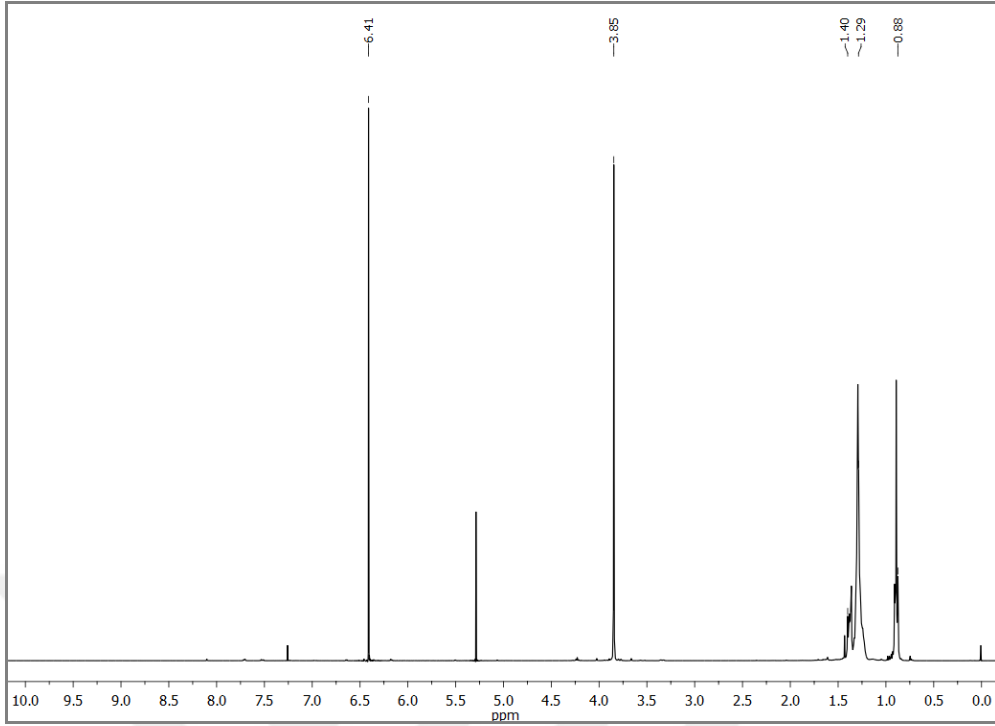
Ek 4. 5'in d-CHCl₃ içerisinde ¹H-NMR spektrumu.



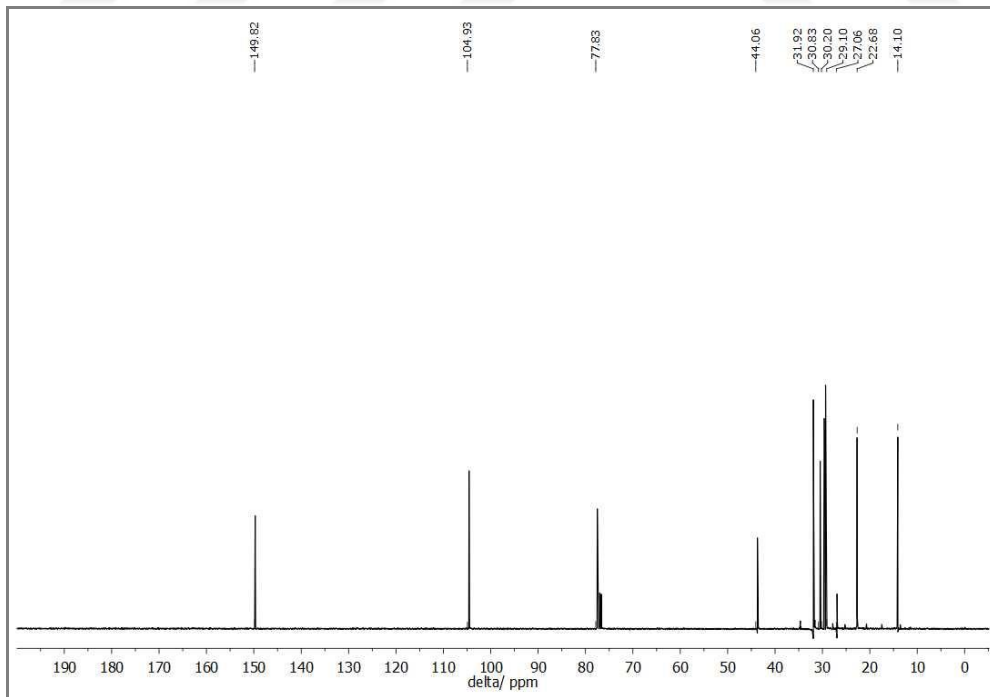
Ek 5. 5'in d-CHCl_3 içerisinde ^{13}C -NMR spektrumu.



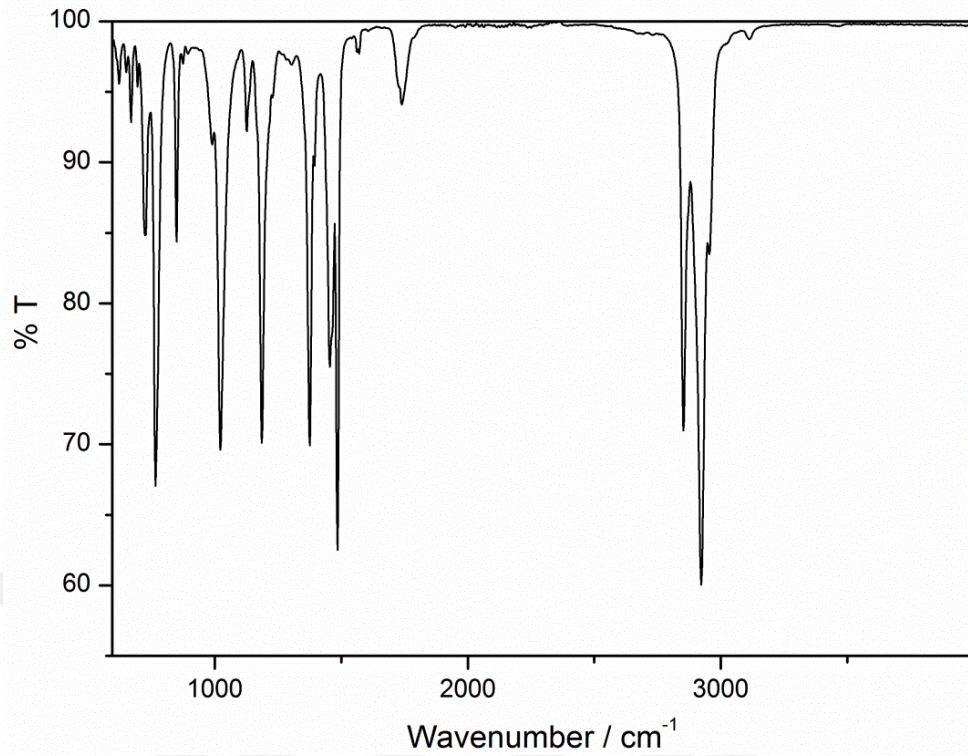
Ek 6. 5'in FTIR spektrumu.



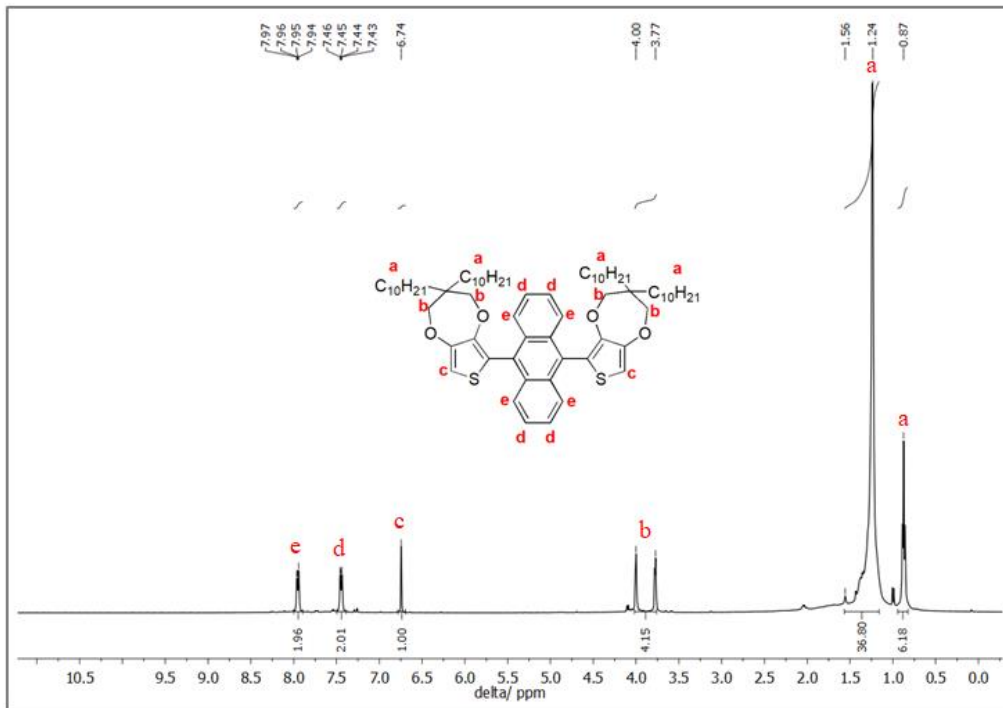
Ek 7. 7'nin d-CHCl₃ içerisinde ¹H-NMR spektrumu.

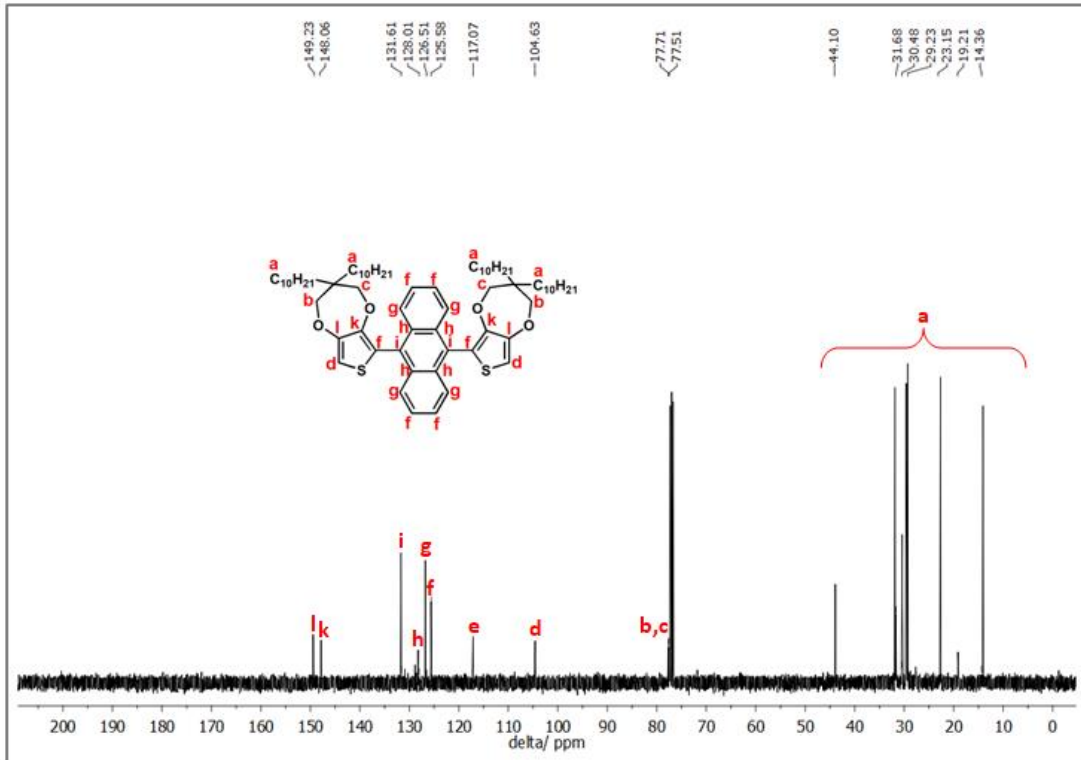


Ek 8. 7'nin d-CHCl₃ içerisinde ¹³C-NMR spektrumu.

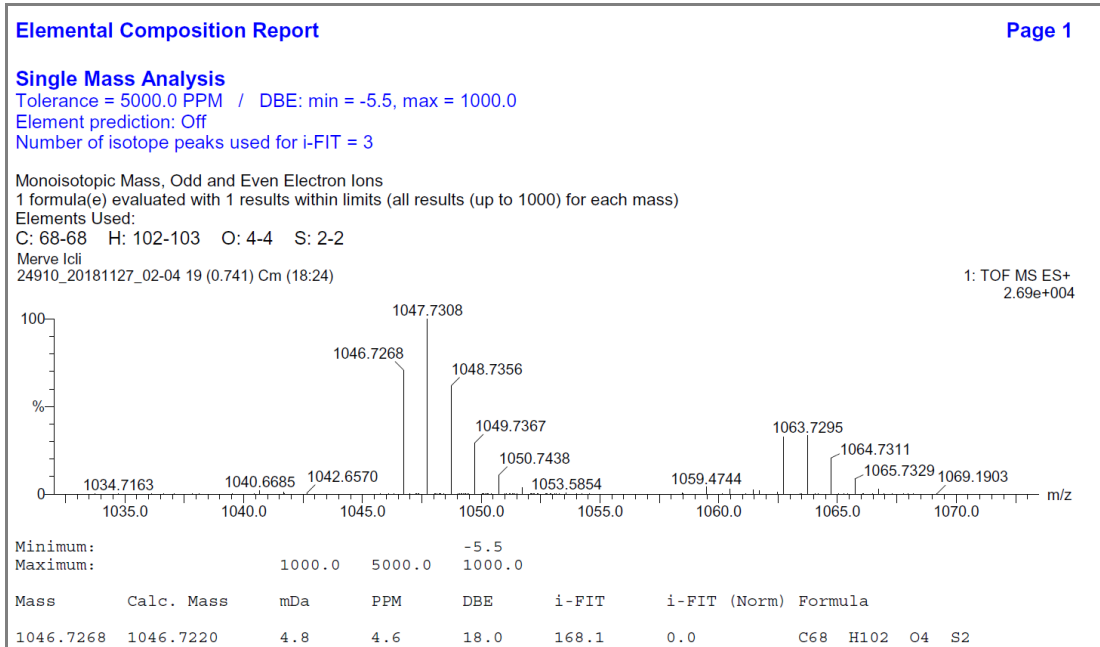


Ek 9. 7'nin FTIR spektrumu.

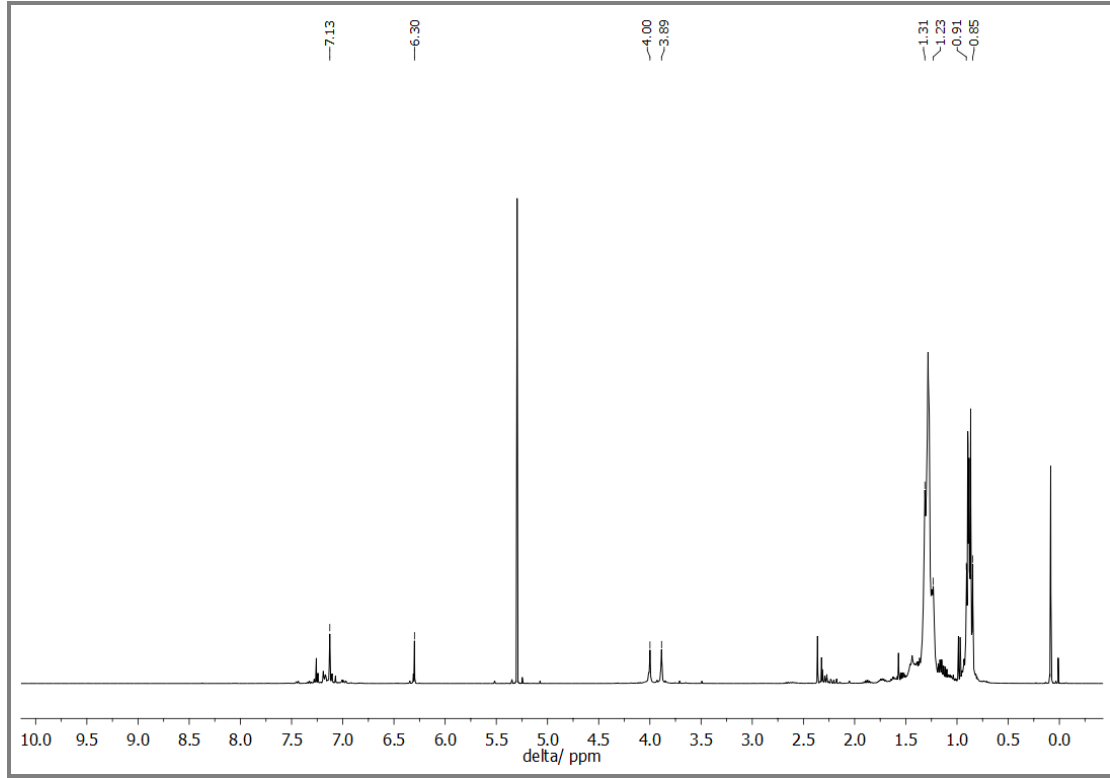
Ek 10. 1'in d-CHCl₃ içerisinde ¹H-NMR spektrumu.



Ek 11. 1'in d-CHCl₃ içerisinde ¹³C-NMR spektrumu.

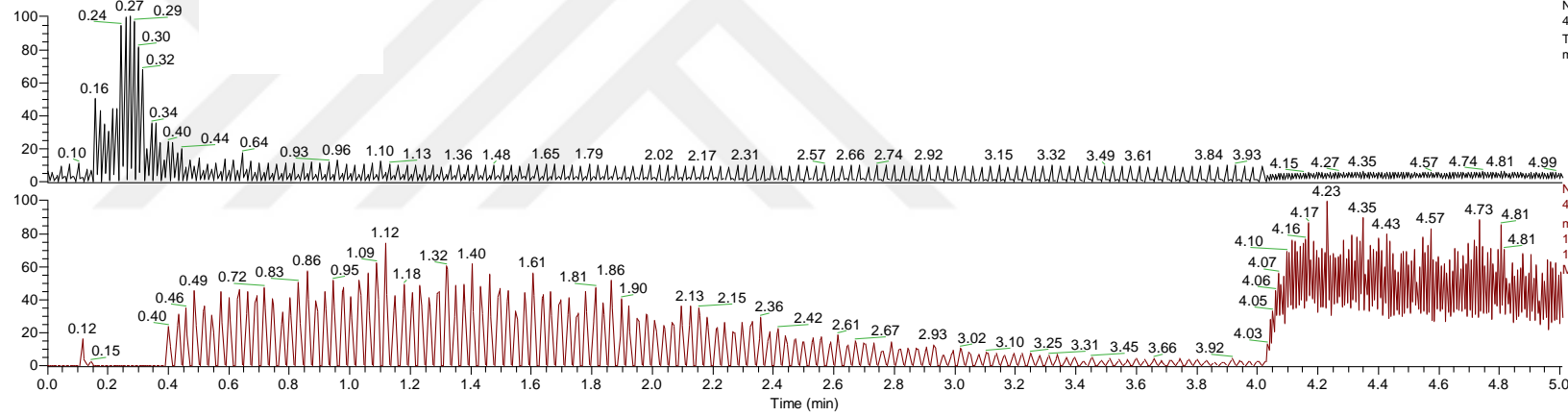


Ek 12. 1'in yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi.



Ek 13. 2'nin d-CHCl_3 içerisinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

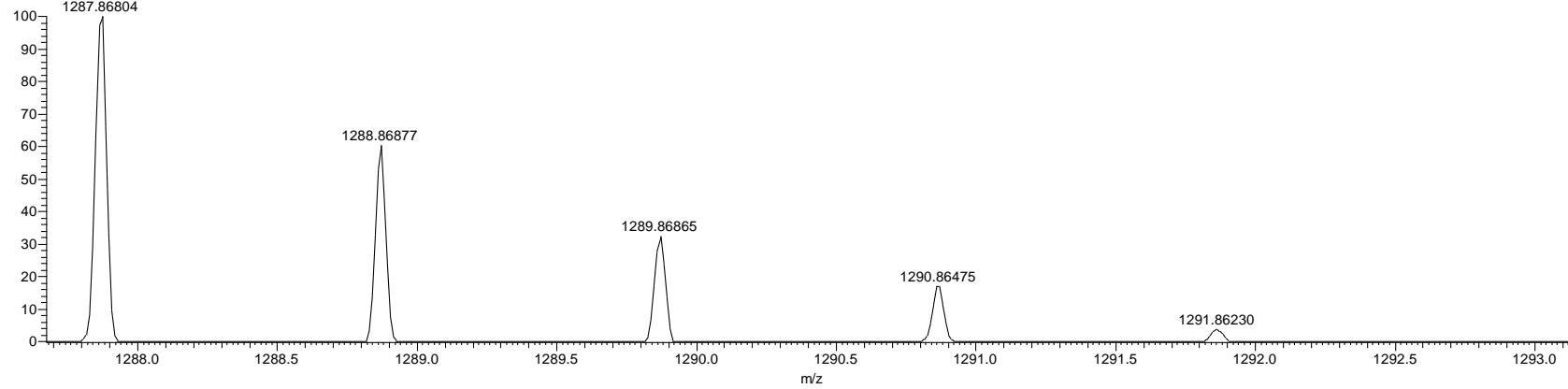
RT: 0.00 - 5.01



NL:
4.43E9
TIC MS
merve2

NL:
4.16E6
m/z=
1287.86296-
1287.87584
MS merve2

merve2 #65 RT: 0.46 AV: 1 NL: 1.38E6
T: FTMS + p ESI Full ms [133.4000-1800.0000]



Ek 14. 2 monomerinin LC-MS analizi.

ÖZ GEÇMİŞ

1993 yılında Düzce'de doğdu. Düzce Işık İlköğretim Okulunu (2007), Düzce Lisesini (2011), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi'nde Kimya Mühendisliği Bölümünü (2017) ve daha sonra Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim dalı'nda tezli yüksek lisansını (2019) tamamlamıştır.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 18/06/2019

Tez Başlığı / Konusu:

3,4-Propilendioksitiyofen Tabanlı Elektrokromik Polimerlerin Sentezi ve Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 48 sayfalık kısmına ilişkin, 18/06/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % 9 (dokuz) dur.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.


18/06/2019

Adı Soyadı: Esra TÜTÜNCÜ

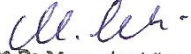
Öğrenci No: 179101001

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Program: Kimya Mühendisliği

Statüsü: Y. Lisans Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR


Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT
Y.Y.Ü. Kimya Mühendisliği
Bölümü
(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR


(Unvan, Ad Soyad, İmza)

